

UNIVERSIDADE TÉCNICA DE LISBOA
INSTITUTO SUPERIOR DE AGRONOMIA

**CONTRIBUIÇÃO DO SECTOR DO AZEITE
PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL**

CLÁUDIA SOFIA MOUTINHO SEBADELHE

ORIENTADOR: Maria Fernanda Cardoso Rosa

JÚRI:

PRESIDENTE: Doutora Maria Suzana Leitão Ferreira Dias Vicente, Professora Auxiliar do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa

VOGAIS: Doutora Maria Fernanda Cardoso Rosa, Investigadora Principal aposentada do Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, I.P.;

Doutor Nuno Carlos Lapa dos Santos Nunes, Professor Auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa;

Doutor José Manuel do Nascimento Baptista de Gouveia, Professor Auxiliar do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa.

MESTRADO EM OLIVICULTURA, AZEITE E AZEITONA DE MESA

LISBOA

2008

“Dissertação apresentada neste Instituto para obtenção do grau de Mestre”

À memória do
Meu Avô Zé
e
do Meu Tio Rogério

AGRADECIMENTOS

A conclusão do presente trabalho, não seria possível sem a ajuda e apoio de algumas pessoas que me acompanharam nas várias fases de elaboração da tese de mestrado. A todas elas quero manifestar o meu obrigado pela ajuda preciosa que me permitiu abrir novos horizontes, alcançar novos conhecimentos e aumentar a minha capacidade intelectual.

À Dra. Fernanda Rosa, pela honra e oportunidade de poder realizar este trabalho sob a sua orientação no INETI e por toda a receptividade, empenho e atenção prestadas na elaboração da tese.

À Dra. Cristina Oliveira, pelo tempo e apoio sempre dispensado na realização de todo o trabalho laboratorial.

À minha família pela compreensão da minha ausência e pelo apoio sempre presente demonstrado durante a elaboração desta tese. À minha Tia e Primos de Lisboa pela disponibilidade e companhia durante as minhas estadias.

Ao Vítor Sobral por caminhar sempre ao meu lado.

A todos, sinceramente, muito e muito obrigado.

RESUMO

O sector oleícola, com forte tradição no país, pode ser uma fonte de matérias-primas para a produção de biodiesel. As azeitonas afectadas por ataques de pragas e doenças, geram azeites lampantes que não apresentam qualidade para o consumo alimentar e o óleo de bagaço de azeitona bruto, extraído de bagaços de azeitona é também impróprio para a alimentação.

Neste trabalho, efectuou-se o estudo da produção de biodiesel a partir de azeite lampante e de óleo de bagaço de azeitona bruto com teores de acidez muito superiores a 1 %.

Com os dois óleos, foram efectuados ensaios de produção de biodiesel pelo processo convencional de transesterificação por catálise alcalina e por um processo sequencial de esterificação ácida e de transesterificação alcalina, sendo as condições operatórias da esterificação ácida optimizadas pela aplicação da metodologia das superfícies de resposta.

Em ambos os casos, os maiores rendimentos em ésteres metílicos foram obtidos pelo processo sequencial de esterificação ácida seguida de transesterificação alcalina. A análise laboratorial do biodiesel obtido a partir de azeite lampante e de óleo de bagaço de azeitona mostrou que a maioria dos parâmetros cumpriam os limites de qualidade exigidos pelas normas europeias, verificando-se que a estabilidade oxidativa foi o parâmetro que ficou mais aquém dos valores mínimos exigidos.

Palavras-chave: biodiesel; azeite lampante; óleo de bagaço de azeitona bruto; transesterificação; esterificação ácida.

ABSTRACT

CONTRIBUTION OF THE OLIVE OIL SECTOR FOR THE BIODIESEL PRODUCTION

The olive oil sector, with a strong tradition in Portugal, can be a source of raw materials for biodiesel production. The olives infected by plagues and diseases, will generate lampante virgin olive oil without food quality and the crude olive pomace oil extracted from the pomace is not appropriate for food consumption.

The purpose of the present investigation was to study the biodiesel production from lampante virgin olive oil and crude olive pomace oil with acid values much higher than 1 %.

In this study, two different processes for biodiesel production were tested and compared with these raw materials. One, by using the traditional alkaline catalyzed transesterification process, the other by a two step process using acid catalyzed esterification followed by alkaline catalyzed transesterification. The acid catalyzed esterification process was optimized by application the response surface methodology.

The highest yields of fatty acid methyl esters were obtained by the two step process. The properties of the biodiesel obtained from both raw materials were determined and most of the parameters were in accordance to the specifications of biodiesel standard. Only the oxidative stability did not reach the minimum value established in these specifications.

Key words: biodiesel; lampante virgin olive oil; crude olive pomace oil; transesterification; acid catalyzed esterification.

ÍNDICE

| | |
|-------------------------|----------|
| INTRODUÇÃO | 1 |
|-------------------------|----------|

| | |
|---------------------------------------|----------|
| I – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 5 |
|---------------------------------------|----------|

| | |
|---|-----------|
| 1. OLIVICULTURA E AZEITE | 6 |
| 1.1 ÁREAS E PRODUÇÕES DA CULTURA DA OLIVEIRA | 6 |
| 1.2 PRODUÇÃO DE AZEITE..... | 7 |
| 1.3 SUBPRODUTOS E MERCADOS..... | 10 |
| 1.4 CARACTERIZAÇÃO DO AZEITE LAMPANTE E DO ÓLEO DE BAGAÇO DE AZEITONA BRUTO | 13 |
| 1.4.1 O Azeite Lampante e sua origem | 13 |
| 1.4.1.1 Pragas e Doenças | 14 |
| 1.4.1.2 Colheita e Armazenamento da Azeitona | 15 |
| 1.4.1.3 Extracção de Azeite | 16 |
| 1.4.1.4 Armazenamento..... | 16 |
| 1.4.2 Óleo de Bagaço de Azeitona Bruto | 16 |
| 1.4.3 Composição Química..... | 18 |
| 1.4.3.1 Triglicéridos | 18 |
| 1.4.3.2 Ácidos Gordos | 18 |
| 1.4.3.3 Outros compostos | 20 |
| 1.4.4 Diferenças na composição química do Azeite Lampante e do Óleo de Bagaço de Azeitona Bruto..... | 20 |
| 1.4.5 Propriedades Físico-químicas do Azeite Lampante e do Óleo de Bagaço de Azeitona Bruto | 20 |
| 1.4.6 Uma alternativa à comercialização do Azeite Lampante e do Óleo de Bagaço de Azeitona Bruto para fins alimentares..... | 22 |
| 2. BIOCOMBUSTÍVEIS..... | 23 |
| 2.1 PRIMEIRAS MOTIVAÇÕES | 23 |
| 2.2 UMA NECESSIDADE ACTUAL ACRESCIDA..... | 24 |
| 2.3 SUA IMPORTÂNCIA NO SECTOR DOS TRANSPORTES..... | 26 |
| 2.4 MATÉRIAS-PRIMAS | 27 |
| 2.4.1 Fontes de Biomassa..... | 27 |
| 2.4.1.1 As Culturas Energéticas e sua distribuição mundial..... | 28 |
| 2.4.1.2 Subprodutos e resíduos | 30 |
| 2.5 VANTAGENS E DESVANTAGENS DA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS | 30 |
| 2.6 SITUAÇÃO DOS BIOCOMBUSTÍVEIS EM PORTUGAL | 31 |
| 2.6.1 Caracterização das fontes de energia | 31 |
| 2.6.2 Fontes de biomassa para produção de biocombustíveis..... | 32 |
| 2.6.2.1 Subprodutos e resíduos provenientes do sector agro-florestal e indústrias agro-alimentares..... | 32 |
| 2.6.2.2 Culturas Energéticas..... | 33 |
| 2.6.3 Regulação da actividade produtora de biocombustíveis e necessidades de consumo de combustíveis no país | 34 |
| 3. BIODIESEL | 36 |
| 3.1 DEFINIÇÃO..... | 36 |
| 3.2 MATÉRIAS-PRIMAS E SUAS CARACTERÍSTICAS | 37 |
| 3.2.1 Constituição Química | 37 |
| 3.2.1.1 Triglicéridos | 37 |
| 3.2.1.2 Ácidos Gordos | 38 |
| 3.3 PRODUÇÃO DE BIODIESEL | 39 |
| 3.3.1 Processo de Produção | 39 |
| 3.3.1.1 Reacção de Transesterificação..... | 39 |

| | |
|--|-----------|
| 3.3.1.1.1 Definição e equação química | 39 |
| 3.3.1.1.2 Reagentes | 40 |
| 3.3.1.1.2 Cinética da reacção | 41 |
| 3.3.1.1.3 Factores que afectam a Transesterificação | 43 |
| 3.3.1.1.4 Produtos da Transesterificação – Ésteres Metílicos e Glicerol | 45 |
| 3.4 BIODIESEL OU ÉSTERES METÍLICOS | 46 |
| 3.4.1 Propriedades Físico-Químicas | 46 |
| 3.4.2 Misturas de Biodiesel | 48 |
| 3.4.3 EMISSÕES DE POLUENTES PELO BIODIESEL | 49 |
| 3.4.4 Conservação do Biodiesel | 50 |
| 4. FACTORES DE PRODUÇÃO A CONSIDERAR NA AVALIAÇÃO ECONÓMICA DA INDÚSTRIA DO BIODIESEL | 50 |

II – MATERIAL E MÉTODOS..... 53

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 54 |
| 2. MATÉRIA-PRIMA..... | 54 |
| 3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO AZEITE LAMPANTE E DO ÓLEO DE BAGAÇO DE AZEITONA BRUTO | 54 |
| 3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS..... | 54 |
| 3.2 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ E DA ACIDEZ..... | 55 |
| 3.3 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE PERÓXIDO | 55 |
| 3.4 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO | 55 |
| 3.5 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE IODO | 56 |
| 3.6 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO | 56 |
| 3.7 DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA EM SUSPENSÃO | 56 |
| 3.8 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE HUMIDADE..... | 56 |
| 3.9 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS EM TERMOS DA COMPOSIÇÃO EM ÁCIDOS GORDOS | 56 |
| 4. PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO | 57 |
| 4.1 DESCRIÇÃO | 57 |
| 4.1.1 Transesterificação Alcalina..... | 57 |
| 4.1.1.1 Condições experimentais | 57 |
| 4.1.1.2 Purificação da fase dos ésteres metílicos | 58 |
| 4.1.1.3 Análise cromatográfica dos ésteres metílicos..... | 58 |
| 4.1.2 Optimização da Esterificação Ácida | 58 |
| 4.1.2.1 Condições experimentais | 59 |
| 4.1.2.1.1 Delineamento experimental | 59 |
| 4.1.3 Associação sequencial da esterificação ácida e transesterificação alcalina | 61 |
| 4.1.3.1 Esterificação ácida..... | 62 |
| 4.1.3.2 Transesterificação alcalina | 62 |
| 5. TRANSESTERIFICAÇÃO EM REACTOR | 62 |
| 6. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO BIODIESEL | 63 |
| 6.1 DETERMINAÇÃO DOS ÉSTERES METÍLICOS E ÉSTER METÍLICO DO ÁCIDO LINOLÉNICO | 64 |
| 6.2 DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE À OXIDAÇÃO | 64 |
| 6.3 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ..... | 64 |
| 6.4 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE IODO | 64 |
| 6.5 DETERMINAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO TOTAL | 64 |
| 6.6 DETERMINAÇÃO DE MONO, DI E TRIGLICÉRIDOS, GLICEROL LIVRE E GLICEROL TOTAL | 64 |
| 6.7 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA | 65 |
| 6.8 DETERMINAÇÃO DO TEOR EM METANOL | 66 |
| 6.9 DETERMINAÇÃO DO TEOR EM FÓSFORO | 66 |
| 6.10 DETERMINAÇÃO DA MASSA VOLÚMICA A 15 °C | 67 |
| 6.11 DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE A 40 °C | 67 |
| 6.12 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE INFLAMAÇÃO | 67 |
| 6.13 DETERMINAÇÃO DO RESÍDUO CARBONOSO | 67 |

| | |
|---|----|
| 6.14 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE CETANO | 67 |
| 6.15 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CINZAS SULFATADAS | 67 |
| 6.16 DETERMINAÇÃO DA CORROSÃO NA LÂMINA DE COBRE | 67 |
| 6.17 DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA LIMITE DE FILTRABILIDADE | 68 |

III – RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 69

| | |
|--|-----------|
| 1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS | 70 |
| 1.1 PARÂMETROS DE INFLUÊNCIA NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL | 70 |
| 1.1.1 Acidez e Índice de Acidez | 70 |
| 1.1.2 Índice de Peróxidos | 71 |
| 1.1.3 Índice de Saponificação..... | 71 |
| 1.1.4 Índice de Iodo | 72 |
| 1.1.5 Estabilidade Oxidativa | 72 |
| 1.1.6 Matéria em suspensão | 73 |
| 1.1.7 Conteúdo em água | 73 |
| 1.2 PERFIL DOS ÁCIDOS GORDOS | 74 |
| 2. ENSAIOS PRELIMINARES DE TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA..... | 74 |
| 3. ESTUDOS DE OPTIMIZAÇÃO DA CATÁLISE ÁCIDA..... | 78 |
| 3.1 ESTERIFICAÇÃO ÁCIDA DO AZEITE LAMPANTE | 81 |
| 3.2 ESTERIFICAÇÃO ÁCIDA DO ÓLEO DE BAGAÇO DE AZEITONA BRUTO | 84 |
| 4. PRODUÇÃO DE ÉSTERES METÍLICOS POR CATÁLISE ÁCIDA | 88 |
| 5. ASSOCIAÇÃO SEQUENCIAL DE ESTERIFICAÇÃO ÁCIDA E TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA | 90 |
| 6. PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM REACTOR PILOTO DE 5 LITROS | 92 |
| 7. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DOS DOIS BIOCOMBUSTÍVEIS PRODUZIDOS | 93 |
| 7.1 CONCENTRAÇÃO EM ÉSTERES METÍLICOS DOS ÁCIDOS GORDOS | 95 |
| 7.2 CONCENTRAÇÃO DO ÉSTER METÍLICO DO ÁCIDO LINOLÉNICO..... | 95 |
| 7.3 ESTABILIDADE OXIDATIVA | 95 |
| 7.4 ÍNDICE DE ACIDEZ | 96 |
| 7.5 ÍNDICE DE IODO | 97 |
| 7.6 CONTAMINAÇÃO TOTAL | 98 |
| 7.7 CONCENTRAÇÃO DE MONO, DI E TRIGLICÉRIDOS..... | 98 |
| 7.8 CONCENTRAÇÕES DE GLICEROL LIVRE E GLICEROL TOTAL | 98 |
| 7.9 CONTEÚDO EM ÁGUA | 99 |
| 7.10 CONCENTRAÇÃO EM METANOL..... | 99 |
| 7.11 CONCENTRAÇÃO DE FÓSFORO | 100 |
| 7.12 MASSA VOLÚMICA..... | 100 |
| 7.13 VISCOSIDADE A 40 °C | 100 |
| 7.14 PONTO DE INFLAMAÇÃO..... | 101 |
| 7.15 RESÍDUO CARBONOSO | 101 |
| 7.16 TEOR DE CINZAS SULFATADAS..... | 102 |
| 7.17 CORROSÃO DA LÂMINA DE COBRE | 102 |
| 7.18 TEMPERATURA LIMITE DE FILTRABILIDADE | 102 |
| 7.19 ÍNDICE DE CETANO | 103 |
| 7.20 APTIDÃO DO AZEITE LAMPANTE E DO ÓLEO DE BAGAÇO DE AZEITONA BRUTO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL | 103 |

IV – CONCLUSÕES105

V – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....109

VI – ANEXOS123

ÍNDICE DE QUADROS

| | |
|--|----|
| Quadro nº 1 – Evolução da área e produção da azeitona para azeite e azeitona para mesa .. | 6 |
| Quadro nº 2 – Regiões portuguesas produtoras de azeitona..... | 7 |
| Quadro nº 3 – Produção total dos lagares por região na campanha 2004/05 | 7 |
| Quadro nº 4 – Valores limites de humidade e gordura no bagaço de azeitona | 10 |
| Quadro nº 5 – Produção de óleos vegetais brutos e refinados..... | 13 |
| Quadro nº 6 – Pragas e Doenças da Oliveira..... | 14 |
| Quadro nº 7 – Ácidos Gordos componentes do Azeite e respectivos limites..... | 19 |
| Quadro nº 8 – Acidez do azeite por categorias..... | 19 |
| Quadro nº 9 – Características do Azeite Lampante e Óleo de Bagaço de Azeitona Bruto . | 21 |
| Quadro nº 10 – Gases de Efeito de Estufa..... | 24 |
| Quadro nº 11 - Directiva CE 30/2003 | 27 |
| Quadro nº 12 – Exemplos de fontes de biomassa..... | 27 |
| Quadro nº 13 – Matérias-primas para produção de biocombustíveis líquidos | 28 |
| Quadro nº 14 - Subprodutos e resíduos agrícolas portugueses susceptíveis de aproveitamento energético..... | 33 |
| Quadro nº 15 – Principais culturas temporárias de Portugal | 34 |
| Quadro nº 16 – Identificação e fórmulas químicas de alguns Ácidos Gordos | 38 |
| Quadro nº 17 – Norma Europeia EN14214:2004 – Requisitos aplicáveis na generalidade e métodos de análise..... | 47 |
| Quadro nº 18 – Preços de óleos vegetais comercializados na Andaluzia e em Itália..... | 51 |
| Quadro nº 19 – Preços de reagentes no mercado português para a produção de biodiesel . | 52 |
| Quadro nº 20 – Características de produção em duas unidades de produção de biodiesel em Portugal..... | 52 |
| Quadro nº 21 – Parâmetros estudados no desenho factorial CCD para optimização das concentrações de catalizador e de álcool e do tempo de reacção na esterificação ácida do azeite lampante e do óleo de bagaço de azeitona bruto | 60 |
| Quadro nº 22 – Matriz CCD codificada utilizada nos ensaios da esterificação ácida..... | 61 |
| Quadro nº 23 – Parâmetros analisados para determinação da qualidade do biodiesel | 63 |
| Quadro nº 24 – Resultados dos parâmetros que mais influenciam a produção de biodiesel a partir de azeite lampante e óleo de bagaço de azeitona bruto | 70 |
| Quadro nº 25 – Perfil de Ácidos Gordos presentes no azeite lampante e no óleo de bagaço de azeitona bruto..... | 74 |
| Quadro nº 26 – Condições experimentais do ensaio da transesterificação alcalina | 75 |
| Quadro nº 27 – Ésteres Metílicos determinados ao fim de 4 e 24 horas de transesterificação alcalina..... | 76 |
| Quadro nº 28 – Ensaios de optimização da esterificação ácida realizados com o Azeite lampante e o Óleo de bagaço de azeitona bruto | 79 |
| Quadro nº 29 – Efeitos e interacções dos factores independentes na reacção de esterificação ácida do azeite lampante o óleo de bagaço de azeitona bruto | 79 |
| Quadro nº 30 – Correlação entre os valores experimentais e o modelo estatístico | 81 |
| Quadro nº 31 – Transesterificação por catálise ácida do azeite lampante | 89 |
| Quadro nº 32 – Factores independentes e acidez obtida no ensaio de esterificação ácida optimizada | 90 |
| Quadro nº 33 – Factores independentes no ensaio de transesterificação básica | 91 |
| Quadro nº 34 – Concentração de ésteres metílicos dos ácidos gordos | 91 |
| Quadro nº 35 - Factores independentes e acidez obtida no ensaio de esterificação ácida em reactor | 92 |
| Quadro nº 36 – Factores independentes no ensaio de transesterificação básica em reactor | 93 |
| Quadro nº 37 – Concentração de ésteres metílicos dos ácidos gordos obtidos nos ensaios de transesterificação básica em reactor | 93 |

| | |
|---|----|
| Quadro nº 38 – Caracterização do biodiesel produzido a partir de azeite lampante | 94 |
| Quadro nº 39 – Variação do índice de acidez ao longo do processo de produção de biodiesel a partir do azeite lampante e do óleo de bagaço de azeitona bruto | 97 |

INDICE DE FIGURAS

| | |
|---|-----|
| Figura nº 1 – Evolução da produção portuguesa de Azeite | 8 |
| Figura nº 2 – Produção de azeite segundo a categoria comercial..... | 9 |
| Figura nº 3 – Produção de bagaço de azeitona em Portugal..... | 11 |
| Figura nº 4 – Preços por kg de bagaço de azeitona em Portugal..... | 11 |
| Figura nº 5 – Produção de óleo de bagaço de azeitona bruto em Portugal..... | 12 |
| Figura nº 6 – Preços por kg de óleo de bagaço de azeitona bruto em Portugal..... | 12 |
| Figura nº 9 – Frutos atacados | 15 |
| Figura nº 8- Fruto atacado | 15 |
| Figura nº 7 – Fruto são | 15 |
| Figura nº 10 – Evolução do preço do petróleo - barril de Brent..... | 25 |
| Figura nº 11 – Produção de biodiesel e bioetanol na EU a partir de 2000 | 29 |
| Figura nº 12 – Perfil da energia consumida em Portugal | 32 |
| Figura nº 13 – Evolução do consumo da gasolina e gasóleo em Portugal | 36 |
| Figura nº 14 – Reacção de Transesterificação de triglicéridos com álcool | 40 |
| Figura nº 15 – Diagrama das reacções de transesterificação dos óleos vegetais com álcool até à obtenção de ésteres e glicerol..... | 41 |
| Figura nº 16 – Posto de abastecimento de combustível fóssil e biodiesel..... | 48 |
| Figura nº 17 – Variação das emissões com a concentração de biodiesel na mistura | 49 |
| Figura nº 18 – Efeito da quantidade de catalizador (H_2SO_4) e da razão molar metanol: FFA no valor da acidez, para um tempo de reacção de 53,2 minutos | 81 |
| Figura nº 19 – Efeito da quantidade de catalizador (H_2SO_4) e da razão molar metanol: FFA no valor da acidez, para um tempo de reacção de 120 minutos | 82 |
| Figura nº 20 – Efeito da quantidade de catalizador (H_2SO_4) e do tempo de reacção no valor da acidez, para uma razão molar metanol: FFA de 30:1 | 83 |
| Figura nº 21 – Efeito da razão molar metanol: FFA e do tempo de reacção no valor da acidez, para uma concentração de H_2SO_4 de 20%..... | 83 |
| Figura nº 22 – Efeito da razão molar metanol: FFA e do tempo de reacção no valor da acidez, para uma concentração de H_2SO_4 de 35%..... | 84 |
| Figura nº 23 – Efeito da quantidade de catalizador (H_2SO_4) e do tempo da reacção no valor da acidez, para uma razão molar metanol: FFA de 35:1 | 85 |
| Figura nº 24 – Efeito da quantidade de catalizador (H_2SO_4) e do tempo da reacção no valor da acidez, para uma razão molar metanol: FFA de 24:1 | 85 |
| Figura nº 25 – Efeito da quantidade de catalizador (H_2SO_4) e do tempo da reacção no valor da acidez, para uma razão molar metanol: FFA de 45:1 | 86 |
| Figura nº 26 – Efeito da razão molar metano: FFA e do tempo de reacção no valor da acidez, para uma concentração de H_2SO_4 de 30%..... | 86 |
| Figura nº 27 – Efeito da razão molar metano: FFA e do tempo de reacção no valor da acidez, para uma concentração de H_2SO_4 de 41%..... | 87 |
| Figura nº 28 – Efeito da quantidade de catalizador H_2SO_4 e da razão molar metanol: FFA no valor da acidez, para um tempo de reacção de 80 minutos | 87 |
| Figura nº 29 – Efeito da quantidade de catalizador H_2SO_4 e da razão molar metanol: FFA no valor da acidez, para um tempo de reacção de 50 minutos | 88 |
| Figura nº 30 – Biodiesel proveniente de azeite lampante e óleo de bagaço de azeitona bruto | 104 |

INTRODUÇÃO

A importância da energia no dia a dia é actualmente reconhecida por todos os países industrializados ou em vias de desenvolvimento, que começam a sentir restrições no limite do seu consumo, tanto por questões de abastecimento como por imposições de índole ambiental. No sentido de minimizar os efeitos deste panorama, as sociedades procuram racionalizar o consumo de energia recorrendo a sistemas de utilização energética mais eficientes e adoptando novas formas de energia ambientalmente sustentáveis, aproveitando ao máximo os recursos naturais que não fragilizam tanto o meio ambiente. Não obstante, estes recursos naturais ainda não conseguem substituir em quantidade os recursos minerais mais consumidos como o petróleo, o carvão e o gás natural.

O sector das energias renováveis, fortemente impulsionado no nosso país nos últimos anos, ganha terreno em todo o território por onde já é possível encontrar infra estruturas de geração de diversas energias como a hídrica, a solar, a eólica, a geotérmica e de biomassa. As fontes de biomassa são constituídas principalmente pelos resíduos e subprodutos gerados nos sectores agrícola, florestal e da agro-indústria. A conveniência desta forma de energia é que aproveita materiais residuais sem grande valor económico, havendo alguns de difícil eliminação pelas suas características poluentes. Para além destes resíduos ou subprodutos dos sectores referidos, a energia da biomassa também pode ser obtida a partir de culturas agrícolas não destinadas para uso alimentar, designadas culturas energéticas, que serão exclusivamente aproveitadas para a geração de energia.

O aproveitamento da biomassa para produção de biocombustíveis para transportes é uma prática corrente em vários países, verificando-se já em Portugal a produção de biodiesel a partir de óleos de sementes oleaginosas e óleos usados de frituras e gorduras animais. Esta estratégia é um compromisso assumido pelos países comunitários dando cumprimento à Directiva 2003/30/CE que promove a utilização de biocombustíveis ou de outros combustíveis alternativos em substituição do gasóleo ou da gasolina para o sector dos transportes. Contudo, o cultivo de culturas energéticas portuguesas para a produção de biodiesel é muito escassa, e a contribuição dos resíduos de óleos e gorduras animais ou vegetais não é suficiente para o país atingir as quantidades legisladas de biodiesel a incorporar em substituição do gasóleo, pelo que as empresas produtoras de biodiesel têm necessidade de importar óleos de sementes oleaginosas para colmatar esta falta. Os recursos portugueses para a produção deste tipo de biocombustível são muito limitados e o aproveitamento de todas as matérias-primas viáveis e possíveis no país para a transformação em biodiesel, serão essenciais para o cumprimento das políticas energéticas e ambientais vigentes.

O sector do azeite que tem como objectivo principal a produção de um bem alimentar, poderá contribuir com a fracção de produtos e subprodutos de inferior qualidade para a produção do biodiesel. Este sector atravessa uma fase de crescimento e desenvolvimento, verificando-se de ano para ano no país o aumento de área cultivada de olival, a remodelação e construção de unidades de extracção, e a melhoria da qualidade do azeite produzido.

O presente trabalho procura investigar a viabilidade de produção de biodiesel a partir dos óleos provenientes do sector oleícola, designadamente o azeite lampante e o óleo de bagaço de azeitona bruto.

O azeite lampante e o óleo de bagaço de azeitona bruto possuem propriedades análogas a outros óleos já usados em reacções de produção de biodiesel, mas desconhecíamos a aptidão dos mesmos para esse fim, como também pela bibliografia consultada não se encontraram referências relatando essa aptidão. Optaremos pelo processo de transesterificação para a produção de biodiesel, sendo esta reacção a mais utilizada por vários autores e com sucesso para este fim. Para verificar a taxa de produção de ésteres metílicos a partir dos dois óleos, realizaremos dois ensaios, um com os óleos em origem e o outro com os mesmos óleos depois de submetidos a uma correcção do teor da acidez. No primeiro ensaio de transesterificação por catálise alcalina, utilizaremos como reagentes o metanol e o hidróxido de sódio. No segundo ensaio efectuaremos em sequência uma reacção de esterificação ácida utilizando metanol e o ácido sulfúrico seguida da transesterificação por catálise alcalina nas mesmas condições referidas para o primeiro ensaio. As condições operatórias da esterificação ácida serão optimizadas pela metodologia das superfícies de resposta. Seguidamente às reacções de transesterificação, realizaremos as várias fases de purificação do biodiesel proveniente dos dois óleos, através de lavagens com água seguida da decantação das fases para separação e isolamento dos ésteres metílicos. Estando o biodiesel das duas amostras purificado, analisaremos os vários parâmetros indicados pela norma EN 14214 e aferiremos a sua qualidade.

Não pretendemos com este trabalho solucionar a escassez de matérias-primas para produção de biodiesel a partir de produtos e resíduos do sector do azeite, mas verificar a viabilidade técnica de produção deste biocombustível a partir de óleos sem qualidade alimentar provenientes do sector referido.

Começaremos por referenciar em traços gerais os capítulos que constituem este estudo. No primeiro capítulo dedicado à revisão bibliográfica faremos o enquadramento de três temas que se cruzam, encaminhando-os para a temática da presente tese. Para isso, apresentaremos no primeiro tema uma descrição do sector da olivicultura e do azeite, no que se refere a áreas, produções, matérias-primas, produtos e sub-produtos, preços, mercados e sistemas de extracção.

Abordaremos também neste tema a origem e composição química de cada um dos óleos em estudo, fundamentando a opção de utilização dos mesmos na produção de biodiesel. De seguida, no segundo tema, desenvolveremos a temática dos biocombustíveis, numa perspectiva e contexto mundial, justificando a sua recente importância face às políticas seguidas pelos países. Destacaremos a energia da biomassa e a sua proveniência, os vários tipos de biocombustíveis evidenciando a produção de biodiesel e bioetanol. Analisaremos também a situação dos biocombustíveis em Portugal. No terceiro tema, abordaremos com base na química, a constituição dos óleos, as reacções que dão origem ao biodiesel e descreveremos os vários factores que intervêm e afectam a sua produção. Ainda sobre este tema, identificaremos os parâmetros físico-químicos exigidos a um biodiesel de qualidade de acordo com a norma EN 14214 e outras propriedades relacionadas com a sua mistura, conservação e emissão de poluentes. Por último, analisaremos sumariamente na revisão bibliográfica os factores de produção a considerar na avaliação económica da indústria do biodiesel.

No segundo capítulo apresentaremos a metodologia seguida no trabalho experimental, identificando e descrevendo os parâmetros analisados dos dois óleos, do biodiesel resultante destes óleos e das reacções a ensaiar. Aplicaremos a metodologia das superfícies de resposta às condições de reacção da esterificação ácida de forma a realizarmos o menor número de ensaios até chegarmos a valores otimizados de concentração de álcool e de catalizador e do tempo de reacção.

No terceiro capítulo, apresentaremos e analisaremos os resultados obtidos no trabalho experimental, comparando-os com resultados obtidos por outros autores para semelhantes ensaios. Finalmente, no quarto capítulo, apresentaremos as conclusões do estudo que propusemos fazer, sem deixar de referir o método mais eficaz para a produção de biodiesel a partir de azeite lampante e óleo de bagaço de azeitona bruto.

I – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. Olivicultura e Azeite

1.1 Áreas e Produções da Cultura da Oliveira

Das várias actividades agrícolas do nosso país, a olivicultura assume um lugar de importância, ocupando uma área de 376300 ha¹ por todo o território nacional, representando 10,1 % da SAU² em Portugal. O crescente interesse por esta cultura nos últimos anos, a par do aumento da procura de um produto que integra a dieta mediterrânica, que é o azeite, tornou a olivicultura num sector atractivo e economicamente viável para a rentabilização de uma exploração agrícola.

O olival português diversifica a sua produção em azeitona para azeite e azeitona de mesa ou conserva, apresentando a primeira aptidão, forte expressão na produção nacional com cerca de 96 % do total de azeitona produzida para a extracção de azeite, restando apenas 4 % da produção para azeitona de conserva (Quadro nº 1) (Gabinete de Planeamento e Políticas, 2007b).

**Quadro nº 1 – Evolução da área e produção da azeitona para azeite e azeitona para mesa
(Gabinete de Planeamento e Políticas, 2007b)**

| Azeitona para Azeite | 1990 | 1991 | 1992 | 1993 | 1994 | 1995 | 1996 | 1997 | 1998 | 1999 | 2000 | 2001 | 2002 | 2003 | 2004 | 2005 |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Área (1000 ha) | 325,3 | 321,5 | 326,5 | 330,5 | 330,2 | 322,8 | 326,3 | 328,0 | 336,5 | 358,5 | 358,6 | 358,8 | 359,3 | 363,5 | 363,8 | 365,1 |
| Produção (1000 t) | 177,5 | 460,6 | 140,6 | 237,5 | 222,2 | 311,3 | 275,1 | 309,1 | 225,6 | 320,9 | 167,2 | 218,5 | 211,6 | 232,9 | 300,7 | 203,9 |
| Azeitona de Mesa | 1990 | 1991 | 1992 | 1993 | 1994 | 1995 | 1996 | 1997 | 1998 | 1999 | 2000 | 2001 | 2002 | 2003 | 2004 | 2005 |
| Área (1000 ha) | 11,9 | 12,3 | 12,4 | 10,1 | 10,5 | 10,4 | 10,4 | 10,4 | 10,8 | 10,5 | 10,5 | 10,6 | 10,6 | 10,6 | 10,6 | 11,2 |
| Produção (1000 t) | 20,2 | 23,0 | 16,5 | 11,0 | 10,0 | 8,5 | 9,0 | 10,3 | 8,6 | 11,6 | 7,6 | 13,7 | 11,6 | 11,3 | 11,4 | 8,0 |

O olival, como cultura mediterrânica que é, encontra no nosso país óptimas condições para a sua propagação e vegetação. A oliveira adapta-se a condições ambientais extremas, como a seca e a temperatura elevada, requer solos arejados mas também se adapta a outros tipos e resiste a temperaturas inferiores a 0° C (Consejo Oleícola International, 1996).

As regiões portuguesas identificadas no quadro nº 2, representam as áreas ocupadas com olival, notando-se que as zonas do interior do país como Trás-os-Montes, Beira Interior e Alentejo ocupam uma significativa faixa territorial dedicada á olivicultura.

¹ Área referente a olival para azeite e para azeitona de mesa.

² Percentagem referente à SAU do ano 2003 que era de 3725 mil ha (Gabinete de Planeamento e Política Agro-Alimentar, 2006).

Quadro nº 2 – Regiões portuguesas produtoras de azeitona
(INE, 2005)

| Regiões | Azeitona de mesa (ha) | Azeitona para azeite (ha) | Superfície | |
|---------------------|-----------------------|---------------------------|------------|-------|
| | | | (ha) | % |
| Entre Douro e Minho | 29 | 778 | 807 | 0,31 |
| Trás-os-Montes | 3427 | 72457 | 75884 | 23,9 |
| Beira Litoral | 308 | 18810 | 19118 | 6,03 |
| Beira Interior | 848 | 51795 | 52643 | 16,6 |
| Ribatejo e Oeste | 150 | 32864 | 33014 | 10,41 |
| Alentejo | 1284 | 126736 | 12802 | 40,37 |
| Algarve | 207 | 7354 | 7561 | 2,38 |

1.2 Produção de Azeite

O sector de transformação na olivicultura caracteriza-se por unidades de extracção de azeite distribuídas por todo o país (Quadro nº 3), vulgarmente designadas “lagares de azeite”, que funcionam na sua maioria em regime industrial (67 %), cooperativo (26 %), e particular (6 %), extraindo respectivamente 61 %, 35 % e 3 % do azeite produzido no país (Gabinete de Planeamento e Políticas, 2007b).

Quadro nº 3 – Produção total dos lagares por região na campanha 2004/05
(Gabinete de Planeamento e Políticas, 2007b)

| Região | Lagares | | Azeitona Laborada (ton) | Azeite obtido (ton) |
|---------------------|---------|-----|----------------------------|------------------------|
| | nº | % | | |
| Entre Douro e Minho | 15 | 2 | 3857 | 461 |
| Trás-os-Montes | 118 | 19 | 80081 | 13309 |
| Beira Litoral | 101 | 16 | 38813 | 5159 |
| Beira Interior | 203 | 33 | 47731 | 6422 |
| Ribatejo e Oeste | 96 | 16 | 36441 | 4792 |
| Alentejo | 77 | 13 | 86103 | 14585 |
| Algarve | 6 | 1 | 7672 | 1132 |
| Total | 616 | 100 | 300699 | 45860 |

Actualmente, o sistema de extracção de azeite mais utilizado é o método de centrifugação que com o rápido desenvolvimento da ciência e tecnologia cada vez mais substitui as técnicas antigas de extracção por pressão e mais raramente por percolação. Os sistemas de extracção de azeite contínuos por centrifugação, constituem hoje um grupo de equipamentos de alta tecnologia que se adequam às várias escalas e exigências de produção, permitindo reduzir o tempo de extracção de azeite através de mão-de-obra altamente profissional e qualificada, com o mínimo de esforço. A moenda, termobatedura e centrifugação são as operações tecnológicas a

que a azeitona é submetida para originar um produto final de alta qualidade e subprodutos cada vez mais valorizados no mercado global.

A figura nº 1 demonstra a variação inter-anual da produção de azeite, justificada fundamentalmente pelos fenómenos de alternância de produção da oliveira.

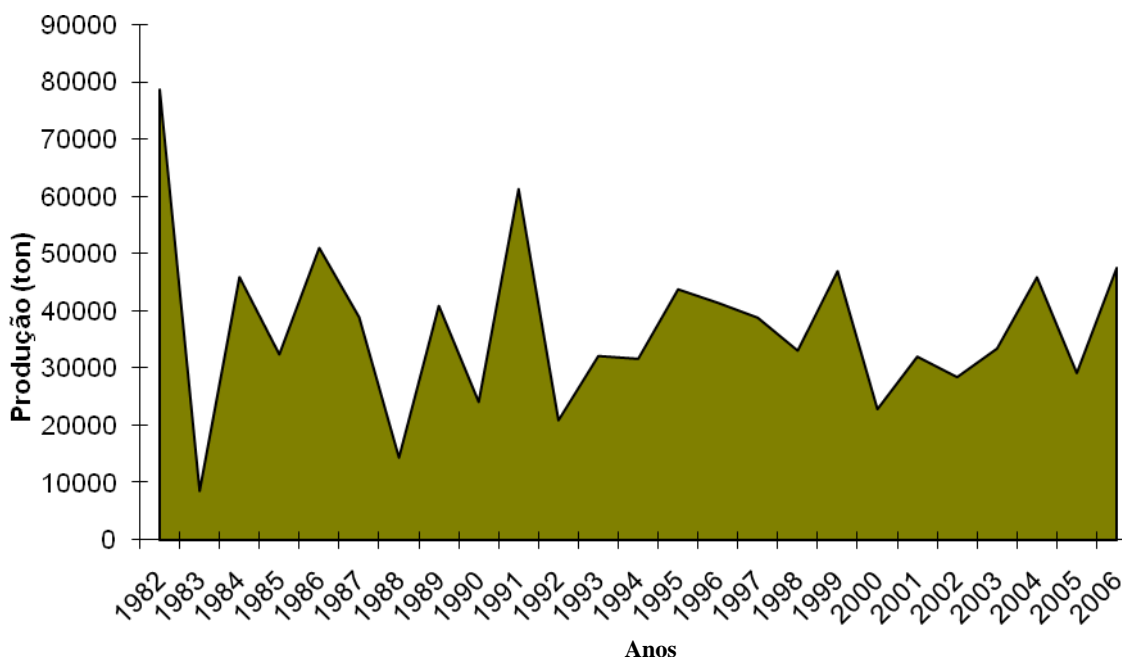


Figura nº 1 – Evolução da produção portuguesa de Azeite
(Gabinete de Planeamento e Políticas, 2007b)

O abandono e arranque de oliveiras, apesar da evolução positiva da área de olival nos últimos 15 anos, tem vindo a reduzir as áreas produtivas desta cultura, denotando-se uma quebra de produção desde 1982, ano em que se produziram 78600 toneladas até às actuais 35000 a 40000 toneladas (Gabinete de Planeamento e Políticas, 2007b).

Face às exigências do mercado, nota-se um aumento da produção de azeites virgem extra demonstrado na figura nº 2, como resultado da introdução na produção de técnicas e políticas de melhoria de qualidade (Gabinete de Planeamento e Políticas, 2007b). Esta exigência de qualidade poderá ser condicionada pela falta de profissionalismo no processo de extracção e pelo ataque de pragas e doenças em anos de maior incidência de pluviosidade, podendo registar-se uma diminuição da produção de azeite virgem extra.

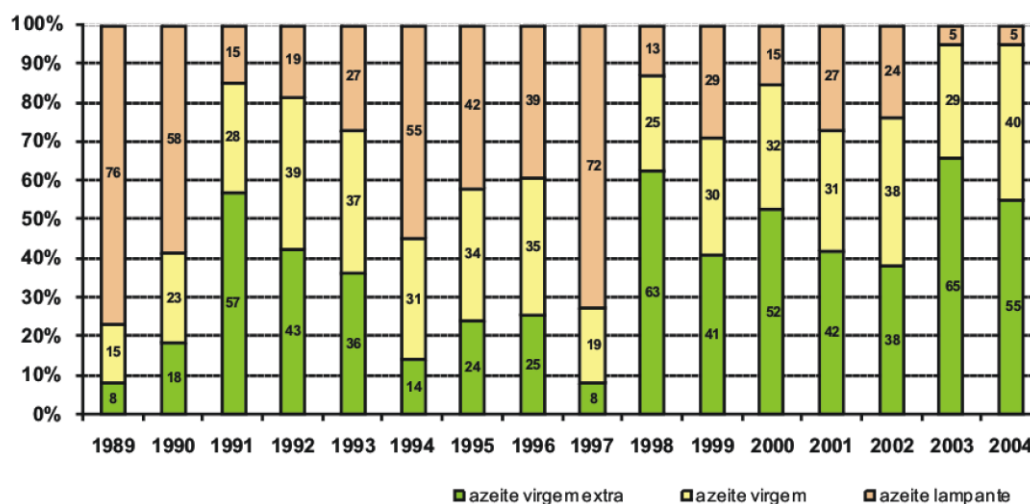


Figura nº 2 – Produção de azeite segundo a categoria comercial
(Gabinete de Planeamento e Políticas, 2007b)

Portugal, nas décadas de 50 e 60 apresentou níveis de auto-aprovisionamento acima dos 100 %. Desde esse período até aos dias de hoje, esta capacidade diminuiu e a produção nacional de azeite apenas satisfaz cerca de 50 a 60 % das necessidades de consumo, sendo os restantes 40 a 50 % assegurados pela importação a países comunitários, principalmente a Espanha. Simultaneamente, Portugal também exporta uma parte da produção nacional tendo como principais mercados o Brasil, a Venezuela, os Estados Unidos da América e o Canadá (Gabinete de Planeamento e Políticas, 2007b).

Os preços à produção reflectem as oscilações da produção mundial/comunitária associada às condições climáticas e ao fenómeno de alternâncias da produção (Gabinete de Planeamento e Políticas, 2007b). Os anos com défice de produção, em que a oferta é reduzida face à procura, geram preços à produção mais elevados em relação a anos normais ou de excesso de produção.

Os azeites lampantes³ não apresentam qualidade e características para consumo humano e o destino mais comum é a refinação. Esta categoria, apesar de não se destinar ao consumo directo, está cotada no mercado das trocas comerciais, tomando valores sempre mais baixos que o azeite virgem extra e azeite virgem, mas acompanhando as oscilações de preço anuais destes últimos.

De acordo com o Pool.red (2008), de Janeiro de 2006 até Dezembro de 2007, o kg de azeite lampante (Base 1º) foi comercializado nos valores compreendidos entre 1,85 € e 4,05 € e

³ No âmbito desta tese, apenas se vai fazer referência aos preços dos azeites lampantes e de qualidade inferior, visto ser esta a informação mais relevante para o tema em questão.

os azeites de qualidade inferior, para o mesmo período de tempo, foram comercializados dentro do intervalo de valores de 0,46 € e 3,75 € por kg.

As cotações dos azeites lampantes comercializados em Portugal durante o ano de 2007 variaram entre 1,0 € e 2,5 € por kg (SIMA, 2007).

1.3 Subprodutos e mercados

O processo de extracção de azeite gera uma quantidade de subprodutos sólidos e líquidos, que para serem reaproveitados terão de estar sujeitos a tratamentos diversos. Estas matérias abundantes carecem de um prévio tratamento físico-químico e biológico que as transformem em produtos de excelente qualidade não provocando impactos negativos no ambiente e no Homem e devido ao seu poder contaminante elevado, não podem ser deixadas ao abandono nem tão pouco utilizadas em agricultura (Sebadelhe, 2005).

Os subprodutos originários do sistema de extracção de azeite por pressão e por centrifugação de 3 fases caracterizam-se por uma fase líquida (água ruça) e por uma fase sólida (bagaço de azeitona). No sistema de extracção de azeite por centrifugação de duas fases ou “ecológico”, a fase sólida (bagaço) e líquida (água ruça) estão juntas (Fernández *et al.*, 1996) sendo este subproduto conhecido por bagaço húmido ou ecológico. As características principais que distinguem os bagaços produzidos pelos três sistemas de extracção de azeite estão mencionadas no quadro nº 4. A evolução tecnológica verificada nos últimos anos, originou um aumento de produção de bagaços húmidos (obtidos nos sistemas de centrifugação de duas fases) evitando a produção de águas ruças (Gabinete de Planeamento e Políticas, 2007b).

Quadro nº 4 – Valores limites de humidade e gordura no bagaço de azeitona (Fernández *et al.*, 1996)

| | Valor sobre a amostra | Valor referente a matéria seca |
|--------------------|-----------------------|--------------------------------|
| | % de Humidade | % de Gordura |
| Sistema de Prensas | 25-27 | 6-8 |
| Sistema de 3 fases | 48-52 | 3-6 |
| Sistema de 2 fases | 55-60 | 2,5-6 |

A produção de bagaço de azeitona está quantificada no gráfico abaixo representado, (Figura nº 3) sendo a média produtiva desde 2000 até 2004 de 59121 toneladas.

O destino mais comum deste subproduto, é a extracção de óleo de bagaço de azeitona, existindo também as alternativas de compostagem e a utilização directa em solos agrícolas deste subproduto com as inerentes limitações legais (Gabinete de Planeamento e Políticas, 2007b).

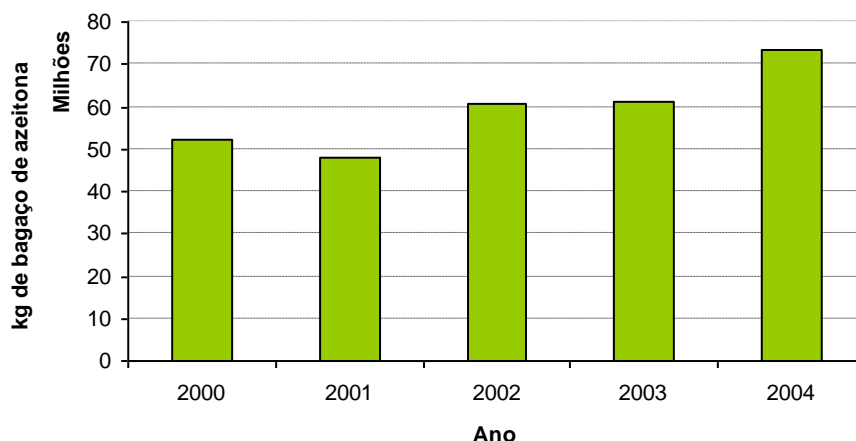


Figura nº 3 – Produção de bagaço de azeitona em Portugal
(INE, 2007b)

Conforme a produção de azeitona, assim varia a quantidade de bagaço de azeitona transaccionado entre os diversos produtores e fábricas de extracção de óleos. As quantidades vendidas alcançam preços mais baixos em anos de grandes produções de azeitona. Pela análise das figuras nº 3 e nº 4 pode-se constatar que o inverso também se verifica, e como exemplo refere-se a campanha de comercialização que decorreu entre Dezembro de 2005 a Fevereiro de 2006, em que a procura por parte dos proprietários das fábricas de extracção foi quase sempre superior à oferta. Refira-se que nessa campanha, o bagaço de azeitona proveniente da extracção de 3 fases foi cotado ao preço de 0,05 €/kg, atingindo os 0,08 €/kg no final da campanha quando a oferta de bagaço era reduzida (Gabinete de Planeamento e Políticas, 2007a).

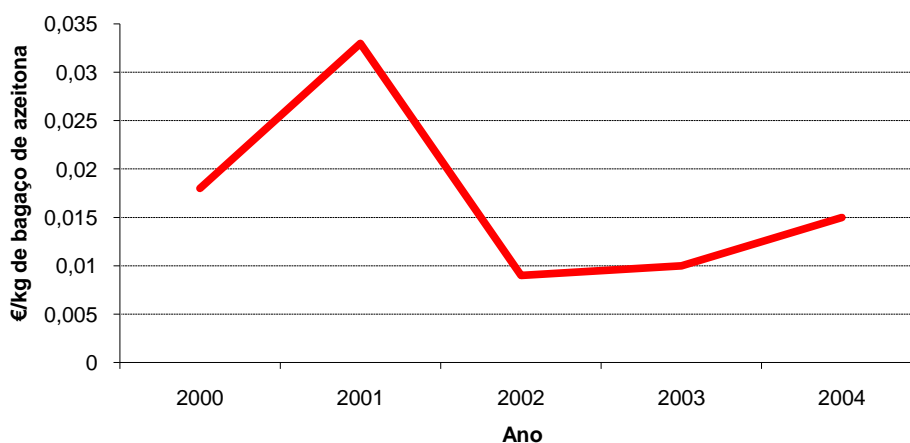


Figura nº 4 – Preços por kg de bagaço de azeitona em Portugal
(INE, 2007a)

A produção de óleo de bagaço de azeitona bruto indicada na figura nº 5, resulta da secagem do bagaço de azeitona seguida da extracção do óleo através de um solvente orgânico. De acordo com o Gabinete de Planeamento e Políticas (2007b), as operações de secagem são exclusivamente feitas por 3 unidades industriais localizadas no Alentejo e em Trás-os-Montes.

Da extracção do bagaço, obtém-se o óleo de bagaço de azeitona bruto e o bagaço extractado é aproveitado para combustível de caldeiras. O caroço de azeitona separado dos bagaços de azeitona utiliza-se também eficazmente como combustível de caldeiras de aquecimento de residências. O óleo de bagaço de azeitona bruto depois de refinado e loteado com azeite virgem, pode ser comercializado para consumo alimentar.

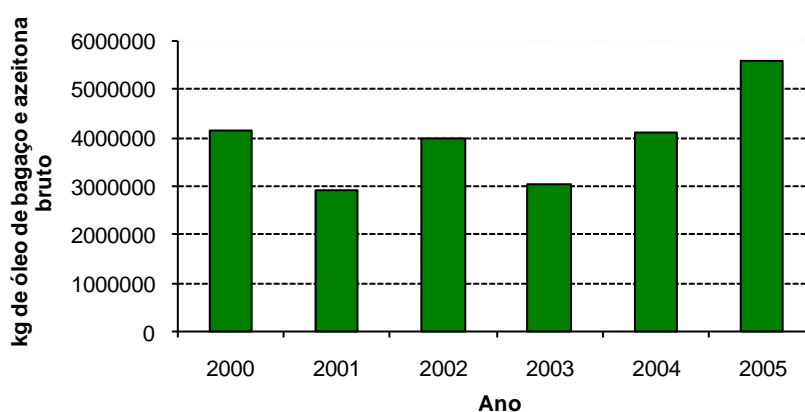


Figura nº 5 – Produção de óleo de bagaço de azeitona bruto em Portugal (INE, 2007b)

A valorização do óleo de bagaço de azeitona bruto comercializado no país segue as mesmas tendências de preços verificados nos mercados do bagaço de azeitona. A figura nº 6 demonstra a variação dos preços do óleo de bagaço de azeitona bruto entre os anos 2000 e 2005, variação esta influenciada pela produção de azeitona e bagaço de azeitona durante esses anos referidos.

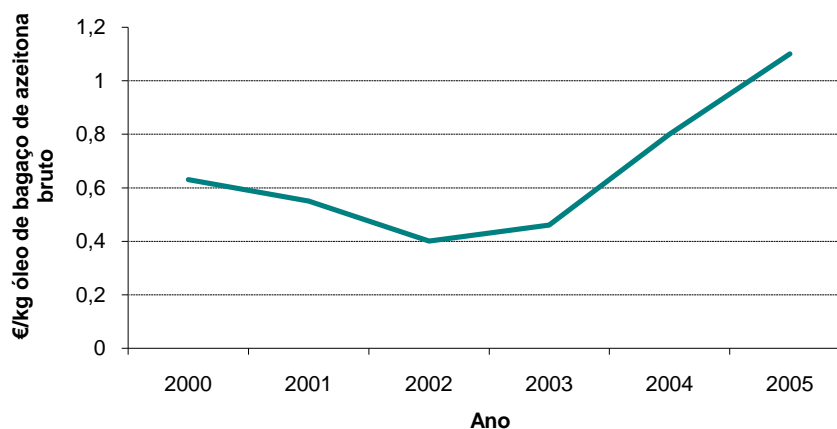


Figura nº 6 – Preços por kg de óleo de bagaço de azeitona bruto em Portugal (INE, 2007b)

O mercado dos óleos vegetais no país é constituído por outros tipos de óleos que são transaccionados em quantidades superiores em relação ao óleo de bagaço de azeitona bruto. Verifica-se no quadro nº 5 que os preços dos óleos vegetais de girassol e soja são mais baixos e por isso mais competitivos para aproveitamentos alternativos como o uso não alimentar.

**Quadro nº 5 – Produção de óleos vegetais brutos e refinados
(INE, 2002)**

| Produtos | 1999 | | 2000 | | 2001 | |
|--|---------------------|----------|---------------------|----------|---------------------|----------|
| | Quantidade (ton) | Preço/kg | Quantidade (ton) | Preço/kg | Quantidade (ton) | Preço/kg |
| Óleo de soja bruto não quimicamente modificado | 57322 | 0,426 | 66256 | 0,381 | 106622 | 0,371 |
| Óleo de girassol bruto não quimicamente modificado | 8325 | 0,474 | 30614 | 0,428 | 71907 | 0,531 |
| Azeite e azeite refinado | 36841 | 2,75 | 36087 | 2,26 | 35104 | 2,29 |

1.4 Caracterização do Azeite Lampante e do Óleo de Bagaço de Azeitona Bruto

1.4.1 O Azeite Lampante e sua origem

Os azeites virgens são extraídos do fruto da Oliveira (*Olea europea*) por procedimentos exclusivamente mecânicos e em condições térmicas que não produzam alterações químicas no azeite, não devendo ser submetido posteriormente a outras manipulações que não sejam a sedimentação, decantação, centrifugação ou filtração (Ruiz *et al.*, 1999).

Os azeites comercializados para consumo tomam as seguintes designações: azeite virgem extra e azeite virgem, estando o primeiro no topo da qualidade; azeite, que é a mistura de azeite refinado e azeite virgem; azeite refinado, obtido a partir da refinação de azeites virgens sem alterar a composição inicial da estrutura glicerídica. Nem todo o azeite virgem, devido a múltiplos factores, é apto para consumo directo. (Consejo Oleícola Internacional, 2003).

Os azeites lampantes são produtos básicos para a obtenção de azeites refinados. A operação de refinação retira características específicas ao azeite virgem, como o aroma e os compostos antioxidantes, que se restabelecem parcialmente mediante a adição de azeite virgem (Consejo Oleícola Internacional, 1996).

Já foi referido que o azeite lampante é um azeite virgem sem qualidades organolépticas e/ou acidez muito elevada. Felizmente, a oliveira, tem a capacidade de produzir frutos de onde se extrai o óleo vegetal mais aromático e saudável de todas as oleaginosas. Este facto só é possível

quando todo o processo de produção e extracção segue um certo número de regras no sentido da qualidade. Os factores ou causas de um azeite se tornar lampante são várias.

1.4.1.1 Pragas e Doenças

Dos inimigos que podem atacar a cultura da oliveira em Portugal, consideram-se, a traça da oliveira (*Prays oleae* BERNARD) e a mosca da azeitona (*Bactrocera oleae* GMELIN), as pragas mais importantes pelos prejuízos que podem causar na cultura. Das doenças, considera-se que a gafa (*Colletitrichum spp.*) e o olho de pavão (*Spilocaea oleagina* (CASTGNE)) poderão em determinadas situações, causar grandes estragos e reduzir a produção (Gomes e Cavaco, 2003).

O ataque de pragas e doenças no fruto, deterioram a polpa de azeitona e consequentemente extrai-se azeite de baixa qualidade. No quadro nº 6 abaixo, referem-se as pragas e doenças que atacam a oliveira, especificamente no fruto.

Quadro nº 6 – Pragas e Doenças da Oliveira
(López-Villalta, 1999)

| Agente | Nome científico | Nome vulgar | Danos |
|----------|---|-------------------|---|
| Insecto | <i>Bactrocera oleae</i> GMEL. | mosca da azeitona | |
| Insecto | <i>Lepidosaphes ulmi</i> L. | escama vírgula | |
| Insecto | <i>Parlatoria oleae</i> COLVEE. | cochonilha | |
| Insecto | <i>Aspidiotus nerii</i> BOUCHE. | cochonilha branca | ataque do fruto e consequente |
| Fungo | <i>Spilocaea oleagina</i> FRIES. | olho de pavão | alteração da acidez e das |
| Fungo | <i>Cercospora cladosporioides</i> SACC. | cercosporiose | características organolépticas |
| Fungo | <i>Shaeropsis dalmatica</i> THÜM. | escudete | |
| Fungo | <i>Gloeosporium olivarum</i> ALM. | gafa | |
| Bactéria | <i>Pseudomonas savastanoi</i> SMITH. | tuberculose | a azeitona proveniente de ramos infectados apresenta condições organolépticas de inferior qualidade |

As azeitonas atacadas pelas pragas e doenças, perdem características organolépticas de qualidade e apresentam um rendimento em azeite mais baixo. O teor de acidez também é alterado para um provável aumento (López-Villalta, 1999).



Figura nº 7 – Fruto são



Figura nº 8- Fruto atacado



Figura nº 9 – Frutos atacados

1.4.1.2 Colheita e Armazenamento da Azeitona

A colheita da azeitona consiste em derrubar o fruto da oliveira, intacto e solto de ramos e folhas. Até à época de colheita, a azeitona pode cair para o solo, ou devido ao efeito das pragas e doenças, ou ao efeito de uma intempérie ou então mesmo à queda natural quando madura.

A azeitona quando fica no solo por um período mais ou menos longo, e tendo condições de humidade e temperaturas óptimas, é atacada por agentes patogénicos (López-Villalta, 1999) que provocam reacções de hidrólise e de autooxidação enzimática, gerando um azeite com elevada acidez e características organolépticas defeituosas (Consejo Oleícola Internacional, 1996).

Depois de colhida, a azeitona é levada para os lagares onde pode ser logo transformada ou então armazenada em silos, até que possa ser moída.

O armazenamento prolongado da azeitona deteriora o fruto e se este não se encontra em boas condições sanitárias, intensifica a sua deterioração, produzindo-se assim azeites de muito má qualidade.

A actividade de certos microrganismos como o *Penicillium custrosum*, *Alternaria sp.*, *Fusarium sp.* e *Cladesporium sp.* no interior da azeitona armazenada, e mais activamente na azeitona do solo e atacada por pragas e doenças, provoca podridões que afectam a qualidade do azeite com a consequente acidificação do azeite, perda de características organolépticas e estabilidade (López-Villalta, 1999).

1.4.1.3 Extração de Azeite

As operações tecnológicas de extração quando decorrem a temperaturas muito altas (superiores a 35°C em contacto com a pasta de azeitona e temperaturas de água superiores a 25-30 °C) poderão influenciar negativamente as características organolépticas do azeite (Harwood e Aparicio, 2000). Durante estas operações, é necessário impedir ao máximo contaminações da azeitona, das suas pastas e do azeite, como também manter as instalações e equipamento adequadamente higienizado (López-Villalta, 1999), evitando assim a deterioração da matéria-prima ou do produto final.

1.4.1.4 Armazenamento

Depois de extraído, o azeite é armazenado por períodos curtos ou longos até ser embalado ou comercializado. Os depósitos para armazenamento de azeite devem ser de material inerte, lavável, e que não absorva odores. Os depósitos de ferro ou cobre aceleram a oxidação do azeite, produzindo um efeito negativo no aroma e sabor do azeite. Os depósitos também devem proteger o azeite do ar, da luz e da temperatura acima dos 15° C (Boskov, 1998).

A operação de trasfega também não deve ser descurada. Depois da fase de decantação em armazém, o azeite deposita quantidade variável de humidade e impurezas, ricas em substâncias azotadas e que se encontram num meio óptimo para fermentação (Fernández *et al.*, 1996). Estas substâncias em contacto prolongado com o azeite podem desencadear as fermentações que provocam odores desagradáveis contaminando assim o azeite (Kiritsakis, 1992).

Se não se tomarem as precauções específicas para evitar a sua deterioração, o armazenamento pode provocar um aumento de acidez devido à acção de lipases e ao desenvolvimento de ranço devido à oxidação, que produzem alterações no sabor e aroma do azeite (Boskov, 1998).

1.4.2 Óleo de Bagaço de Azeitona Bruto

Os bagaços de azeitona, subprodutos da extração do azeite, são constituídos por 5 a 8 % de azeite residual e 25 a 55 % de água, consoante o processo tecnológico de extração utilizado (Consejo Oleícola International, 1996). Este azeite residual pode ser recuperado, obtendo-se o Óleo de Bagaço de Azeitona (Gutiérrez e Izquierdo, 1994).

De acordo com o COI (Consejo Oleícola Internacional, 2003), os óleos de bagaço de azeitona são comercializados segundo as seguintes denominações e definições: óleo de bagaço de azeitona bruto, destina-se à refinação para posteriormente se utilizar na alimentação humana ou para usos técnicos; óleo de bagaço de azeitona refinado, que é obtido a partir de óleo de bagaço de azeitona bruto através da refinação não provocando nenhuma modificação da estrutura glicerídica inicial; óleo de bagaço de azeitona, constituído por uma mistura de óleo de bagaço de azeitona refinado e azeite virgem apto para consumo.

O óleo de bagaço de azeitona bruto é obtido a partir do tratamento dos bagaços de azeitona com solventes orgânicos, normalmente o hexano. O hexano devido à sua apolaridade, apresenta uma selectividade que permite extrair preferencialmente o material lipídico, deixando no bagaço de azeitona todos os componentes sem afinidade com os lípidos (Consejo Oleícola International, 1996).

Os óleos de bagaço de azeitona brutos apresentam uma acidez muito elevada, pois são extraídos de bagaços de azeitona muito húmidos, meios óptimos para o desenvolvimento da actividade enzimática e de fenómenos de hidrólise e oxidação, que se intensificam com o prolongamento do armazenamento deste produto (Consejo Oleícola International, 1996).

O método de obtenção de óleo de bagaço de azeitona bruto consiste na aspersão do hexano sobre a pasta de bagaço de azeitona previamente desidratada. Desta operação resulta uma pasta com um teor de óleo inferior a 1 % e impregnado de solvente e a miscela (mistura de óleo e solvente) (PNAPRI, 2001). A miscela é submetida a um processo de destilação, recuperando-se separadamente o óleo de bagaço de azeitona bruto e o solvente, reaproveitado para uma nova extracção (Consejo Oleícola International, 1996). A natureza do processo de obtenção do óleo de bagaço de azeitona bruto, faz com que este óleo apresente uma coloração escura, devido às altas temperaturas a que fica submetido o bagaço na fase de secagem ou desidratação, que poderão chegar a 260° C (Gomes e Caponio, 1997). O bagaço desidratado apresenta, por isso, uma cor escura e odor forte a madeira queimada (Consejo Oleícola Internacional, 2003). Também devido às elevadas temperaturas de secagem dos bagaços se pode formar o alfabenzopireno que é um hidrocarboneto aromático policíclico que quando metabolizado pelo nosso organismo pode desencadear reacções de natureza cancerígena (Junta de Andalucia, 2001)

No processo de secagem do bagaço de azeitona, a pasta de bagaço de azeitona esgotada pela aspersão do solvente utiliza-se, com frequência, como combustível para gerar calor. Esta pasta de azeitona esgotada, quando queimada gera benzopireno, que se propaga nos fumos da combustão, contaminando o bagaço de azeitona a secar. Na fase posterior de aspersão do

solvente com a pasta seca contaminada, o alfabenzopireno acumula-se no óleo de bagaço de azeitona bruto por ser um composto lipossolúvel. (Junta de Andalucia, 2001).

1.4.3 Composição Química

1.4.3.1 Triglicéridos

Cerca de 98 % a 99 % do azeite é constituído por triglicéridos. A presença de mono e diglicéridos no azeite justifica-se em parte pelo fenómeno incompleto de biossíntese ou devido, principalmente, ao resultado de reacções de hidrólise (Harwood e Aparicio, 2000).

Os diglicéridos são mais abundantes que os monoglicéridos e a sua análise permite aferir a frescura do azeite (Consejo Oleícola International, 1996). A sua composição e quantidade podem fornecer importantes indicações sobre a idade de um óleo ou azeite (Leonardis e Macciola, 1998).

1.4.3.2 Ácidos Gordos

A composição dos ácidos gordos do azeite varia conforme a variedade da azeitona, as condições climáticas e a região produtora (Harwood e Aparicio, 2000).

Os ácidos gordos que compõem os triglicéridos variam praticamente entre dezasseis e vinte e quatro átomos de carbono, e o ácido oleico (C18:1) é o ácido gordo predominante. O ácido oleico é um monoinsaturado que confere ao azeite propriedades importantes do ponto de vista nutricional, visto que, o azeite sendo rico neste ácido, apresenta actividade na prevenção de doenças cardiovasculares. Os azeites com maiores teores em ácido oleico, são também mais estáveis, já que os ácidos gordos polinsaturados são facilmente oxidáveis e podem-se alterar com maior rapidez (Ruiz *et al.*, 1999). O quadro nº 7 refere os limites da composição dos ácidos gordos presentes no azeite.

**Quadro nº 7 – Ácidos Gordos componentes do Azeite e respectivos limites
(NP 972, 1989)**

| Nome | Fórmula | Limites | |
|--|---------|---------|-----------|
| n-Dodecanóico (láurico) | C12:0 | máx. | vestígios |
| n-Tetradecanóico (mirístico) | C14:0 | máx. | 0,05% |
| n-Hexadecanóico (palmítico) | C16:0 | mín. | 7,50% |
| 9-Hexadecenóico (palmitoleico) | C16:1 | máx. | 20,00% |
| | | mín. | 0,30% |
| n-Heptadecanóico | C17:0 | máx. | 3,50% |
| | | máx. | 0,50% |
| 9-Heptadecenóico | C17:1 | máx. | 0,60% |
| n-Octadecanóico (esteárico) | C18:0 | mín. | 0,50% |
| | | máx. | 5,00% |
| 9-Octadecenóico (oleico) | C18:1 | mín. | 56,00% |
| | | máx. | 83,00% |
| 9-12-Octadecadienóico (linoleico) | C18:2 | mín. | 3,00% |
| | | máx. | 20%* |
| 9,12,15-Octadecatrienóico (linolénico) | C18:3 | mín. | 0,10% |
| | | máx. | 1,50% |
| n-Eicosanóico (araquídico) | C20:0 | máx. | 0,80% |
| | | máx. | 0,50% |
| 9-Eicosenóico (gadoleico) | C20:1 | máx. | 0,50% |
| Eicosadienóico | C20:2 | máx. | 0,30% |
| n-Docosanóico (beénico) | C22:0 | máx. | 0,20% |
| n-Tetracosanóico (lignocérico) | C24:0 | máx. | 1,00% |

* No azeite da produção nacional não excede 14%

Os ácidos gordos no azeite também podem estar presentes na forma livre e a sua proporção é variável dependendo da extensão da hidrólise dos triglicéridos e são responsáveis pelo grau de acidez do azeite (Harwood e Aparicio, 2000). Conforme a acidez, o azeite pode-se classificar em várias categorias referidas no quadro nº 8.

**Quadro nº 8 – Acidez do azeite por categorias
(CE, 2003b)**

| Categoria | Acidez (%) |
|--|------------|
| Azeite virgem extra | ≤ 0,8 |
| Azeite virgem | ≤ 2,0 |
| Azeite lampante | > 2,0 |
| Azeite refinado | ≤ 0,3 |
| Azeite constituído por azeites refinados e azeites virgens | ≤ 1,0 |
| | — |
| Óleo de bagaço de azeitona bruto | — |
| Óleo de bagaço de azeitona refinado | ≤ 0,3 |
| Óleo de bagaço de azeitona | ≤ 1,0 |

1.4.3.3 Outros compostos

Os restantes constituintes do azeite denominam-se compostos minoritários, por se apresentarem no azeite em pequena quantidade, constituindo cerca de 0,5 % a 1,5 % dos compostos totais do azeite e de um máximo de 2,5 % dos compostos totais do óleo de bagaço de azeitona (Ryan *et al.*, 1998). Estes compostos minoritários são os hidrocarbonetos, esteróis, álcoois triterpenos, tocoferóis, fenóis, clorofilas, compostos aromáticos e compostos fenólicos polares. Os monoglicéridos, diglicéridos, fosfatídeos, ceras e ésteres de esteróis também são considerados compostos minoritários (Harwood e Aparicio, 2000).

1.4.4 Diferenças na composição química do Azeite Lampante e do Óleo de Bagaço de Azeitona Bruto

A extracção do óleo de bagaço de azeitona bruto como já foi referido em 1.4.2 é efectuada através de solventes, havendo um contacto intenso entre o bagaço de azeitona e este solvente. O resultado é a extracção de um maior número de componentes do bagaço, e consequentemente a fracção insaponificável do óleo de bagaço de azeitona bruto será maior que a do azeite (Gutiérrez e Izquierdo, 1994).

É notória a presença em maior quantidade de ceras, esteróis totais e eritrodiol e uvaol nos óleos de bagaço de azeitona do que nos azeites (Mendes e Dobarganes, 1999).

A operação de secagem do bagaço de azeitona, provoca alterações físico-químicas no azeite residual, originando um óleo de bagaço de azeitona com um aumento de triglicéridos oxidados em relação ao azeite que pode atingir 35 % (Gomes e Caponio, 1997).

1.4.5 Propriedades Físico-químicas do Azeite Lampante e do Óleo de Bagaço de Azeitona Bruto

As características dos azeites e dos óleos de bagaço de azeitona comercializáveis estão definidas no quadro nº 9 e de acordo com o Regulamento (CE) nº1989/2003. Para completar estas características, identificam-se outras propriedades constantes na NP 972.

Quadro nº 9 – Características do Azeite Lampante e Óleo de Bagaço de Azeitona Bruto (CE, 2003b)

| Características | | Azeite Lampante | Óleo Bagaço Azeitona Bruto |
|--|------------------------------------|-----------------------|----------------------------|
| Acidez (%) | | > 2,0 | — |
| Índice de Peróxidos (mEq O ₂ /kg) | | — | — |
| Ceras (mg/kg) | | ≤ 300 ¹ | > 350 ² |
| Ácidos saturados na posição 2 de triglicérido (%) | | ≤ 1,5 | ≤ 2,2 |
| Estigmastadienos (mg/kg) | | ≤ 0,50 | — |
| Diferença ECN 42 por HPLC-ECN 42 por cálculo teórico | | ≤ 0,3 | ≤ 0,6 |
| K ₂₃₂ | | — | — |
| K ₂₇₀ | | — | — |
| Delta-K | | — | — |
| Avaliação organoléptica Mediana dos defeitos (Md) | | Md > 2,5 ³ | — |
| Avaliação organoléptica Mediana do frutado (Mf) | | — | — |
| Teor de ácidos gordos | ácido mirístico | ≤ 0,05 | ≤ 0,05 |
| | ácido palmítico | 7,5 - 20,0 | 7,5 - 20,0 |
| | ácido palmitoleico | 0,3 - 3,5 | 0,3 - 3,5 |
| | ácido heptadecanóico | ≤ 0,3 | ≤ 0,3 |
| | ácido heptadecenóico | ≤ 0,3 | ≤ 0,3 |
| | ácido esteárico | 0,5 - 5,0 | 0,5 - 5,0 |
| | ácido oleico | 55,0 - 83,0 | 55,0 - 83,0 |
| | ácido linoleico | 3,5 - 21,0 | 3,5 - 21,0 |
| | ácido linolénico | ≤ 1,0 | ≤ 1,0 |
| | ácido araquídico | ≤ 0,6 | ≤ 0,6 |
| | ácido eicosenóico | ≤ 0,4 | ≤ 0,4 |
| | ácido beénico | ≤ 0,2 | ≤ 0,3 |
| | ácido linhocérico | ≤ 0,2 | ≤ 0,2 |
| | Soma dos isómeros transoleicos (%) | ≤ 0,1 | ≤ 0,2 |
| Soma dos isómeros translinoleicos + translinolénicos (%) | | ≤ 0,1 | ≤ 0,1 |
| Composição em esteróis | colesterol (%) | ≤ 0,5 | ≤ 0,5 |
| | brassicasterol (%) | ≤ 0,1 | ≤ 0,2 |
| | campesterol (%) | ≤ 4,0 | ≤ 4,0 |
| | Estigmasterol (%) | — | — |
| | Beta-sitosterol (%) | ≥ 93,0 | ≥ 93,0 |
| | Delta-7-Estigmasterol (%) | ≤ 0,5 | ≤ 0,5 |
| Esteróis totais (mg/kg) | | ≥ 1000 | ≥ 2500 |
| Eritrodiol e uvaol (%) | | ≤ 4,5 ¹ | > 4,5 ² |
| Massa volúmica a 20° C (ρ ₂₀) (g/cm ³) | | 0,910 - 0,916 | — |
| Índice de refração a 20° C ⁴ | | 1,4677 – 1,4705 | — |
| Índice de saponificação ⁴ | | 184 - 196 | — |
| Índice de Iodo ⁴ | | 75 - 94 | — |
| Índice de Bellier ⁴ | | 17 | — |
| Insaponificável (%) ⁴ | | ≤ 1,5 | — |

¹ Os azeites com um teor de ceras compreendido entre 300 mg/kg e 350 mg/kg serão considerados azeite lampante se o teor de álcoois alifáticos totais for inferior ou igual a 350 mg/kg ou a percentagem de eritrodiol e uvaol for inferior ou igual a 3,5.

² Os azeites com um teor de ceras compreendido entre 300 mg/kg e 350 mg/kg serão considerados óleo e bagaço de azeitona bruto se o teor de álcoois alifáticos totais for superior a 350 mg/kg e a percentagem de eritrodiol e uvaol for superior a 3,5.

³ Ou quando a mediana dos defeitos for inferior ou igual a 2,5 e a mediana do frutado for igual a 0.

⁴ NP 972

1.4.6 Uma alternativa à comercialização do Azeite Lampante e do Óleo de Bagaço de Azeitona Bruto para fins alimentares

Já foi referido em sub capítulos anteriores, que o azeite lampante e o óleo de bagaço de azeitona bruto são óleos não aptos para o consumo humano, pelo que o seu aproveitamento alimentar só será possível depois de se submeterem a operações físico-químicas.

O azeite lampante e o óleo de bagaço de azeitona bruto terão de ser refinados para se eliminarem os maus odores como também para baixar a percentagem de ácidos gordos livres (Vicente *et al.*, 1997). De acordo com Civantos (1998), os azeites resultantes de um processo de refinação apresentam uma cor pálida, são poucos viscosos, com pouco ou nenhum sabor e odor que lembre a azeitona, e de muito baixa acidez. São utilizados em proporções adequadas e loteados com azeite virgem, para formarem os lotes de “azeite” que contam com uma quota importante de consumo em todo o mundo.

Qualitativamente, os azeites refinados não são tão completos como os azeites virgem. Para além das características organolépticas apagadas, estes azeites apresentam uma quantidade muito pequena de constituintes que lhe conferem propriedades antioxidantes, como os tocoferóis, o caroteno e os polifenóis, pelo facto de estas substâncias serem alteradas ou eliminadas em parte durante o processo de refinação (Civantos, 1998). O valor biológico e terapêutico dos azeites refinados advém apenas da sua constituição glicerídica, composta essencialmente por ácidos gordos monoinsaturados muito mais estáveis que os ácidos gordos polinsaturados, e pelo facto de estes ácidos insaturados presentes em pequenas quantidades, serem compostos essencialmente pelo ácido linoleico muito importante pelo seu carácter essencial, dada a impossibilidade de ser sintetizado pelos organismos animais (Costa, 1986).

O nosso país de forte tradição olivícola, tem mostrado nos últimos anos que pode competir pela qualidade do azeite virgem extra, pois são vários os produtores portugueses que são galardoados com prémios internacionais atribuídos à qualidade. Esta imagem nacional é extremamente importante e a sua continuação é fulcral para o sector, distinguindo-o pela alta qualidade dos azeites virgem extra produzidos no país. A aposta na produção de azeite virgem extra de alta qualidade será sempre um bom pressuposto para uma rentável comercialização e para esse fim é necessário seleccionar a melhor matéria-prima e transformá-la de forma a que o azeite virgem extra retenha todos os aromas e sabores originados no seu fruto.

O aproveitamento de produtos gerados na fileira do sector do azeite que não apresentem parâmetros de qualidade para consumo alimentar, poderão também ser utilizados para fins não alimentares, criando-se assim mais uma alternativa de valorização e escoamento para o sector.

A produção de biodiesel a partir de produtos, subprodutos e resíduos gerados no sector do azeite torna-se assim possível, se economicamente viável, tendo o azeite lampante e o óleo de bagaço de azeitona propriedades semelhantes a outros óleos vegetais como o de soja, girassol ou colza, que têm sido tradicionalmente utilizados para a produção deste biocombustível.

Partindo da produção primária, toda a matéria-prima que tenha sido intensamente atacada por pragas ou doenças já referidas no sub capítulo 1.4.1.1, originará um azeite de baixa qualidade mas apto para a produção de biodiesel. Destaca-se o efeito da gafa (*Gloesporium olivarum* Alm.) que de acordo com a APPITAD (s/data), provocou o ataque a 100 % dos frutos de olivais no decorrer de um Outono quente e chuvoso em 1997. A azeitona apanhada do chão, contaminada com terra e atacada por microorganismos, constitui também um exemplo de matéria-prima que poderá ser aproveitada para a produção de biodiesel. A fase de azeite proveniente de borras depositadas e dos efluentes de bacias desengorduradoras de lagares, também poderão ser aproveitadas como matéria-prima para a produção de biodiesel.

O maior constrangimento à opção de utilizar os azeites lampantes para a produção de biodiesel é a cotação deste produto no mercado, apresentando um preço mais elevado em relação à maioria dos óleos vegetais. Não obstante, a compra de bagaço de azeitona com vista à extracção de óleo de bagaço de azeitona bruto como matéria-prima para a produção de biodiesel surge como uma opção bastante mais competitiva, pelo facto do preço do bagaço ser baixo.

Conclui-se que o sector tem condições para criar um circuito de matérias-primas valorizadas para a produção de biodiesel e ao mesmo tempo produzir os melhores azeites virgem extra. Por um lado, exclui-se toda a matéria-prima que não apresente condições higieno-sanitárias e de qualidade para produção de azeite virgem extra, sendo esta aproveitada para vários fins entre eles a produção de biodiesel. Por outro lado, a selecção da melhor azeitona e azeite virgem extra joga a favor do consumidor, que consumirá um produto de elevada qualidade, como também a favor de um produto de qualidade distinta e mais valorizável na comercialização.

2. Biocombustíveis

2.1 Primeiras motivações

De acordo com Rosa (2002; 2005a e b; 2006b), o interesse na produção e utilização de biocombustíveis derivados de fontes renováveis surgiu em diversos países, desde a década de 1970, com especial relevância no caso do Brasil, em resultado dos primeiros choques petrolíferos

e da necessidade de diminuir a dependência energética da importação de petróleo. Também as motivações de ordem ambiental, na União Europeia e nos EUA, e a necessidade de viabilização, para fins não alimentares, da terra arável colocada em pousio obrigatório por imposição da Política Agrícola Comum levaram em 1990, à introdução e utilização crescente de biocombustíveis em diversos países da União Europeia (Rosa, 2006b).

2.2 Uma necessidade actual acrescida

O tema das alterações climáticas tem sido debatido ultimamente por todo o mundo, sendo um assunto prioritário para o qual as nações se debruçam, procurando a melhor estratégia para combater este fenómeno⁴, cujos efeitos a curto e médio prazo, além de se manifestarem ambientalmente, afectarão sócio-economicamente todos os países.

Com a ratificação do Protocolo de Quioto, os países aderentes terão de cumprir os seus compromissos quantificados de limitação e redução de emissões dos gases de efeito de estufa (GEE) mencionados no quadro nº 10, a fim de promover o desenvolvimento sustentável (Protocolo de Quioto, 1997).

**Quadro nº 10 – Gases de Efeito de Estufa
(Protocolo de Quioto, 1997)**

| GEE | Fórmula Química |
|-------------------------|------------------|
| Dióxido de Carbono | CO ₂ |
| Metano | CH ₄ |
| Óxido Nitroso | N ₂ O |
| Hidrofluorcarbonetos | HFCs |
| Perfluorcarbonetos | PFCs |
| Hexafluoreto de enxofre | SF ₆ |

Foi permitido a alguns países, entre os quais Portugal e no âmbito deste protocolo, aumentarem ainda as suas emissões de CO₂ relativamente a 1990, para evitar o retrocesso do seu desenvolvimento (Rosa, 2005b). No caso de Portugal, poderia até 2012 aumentar as emissões em 27 % em relação a 1990. Porém, já em 2003 esta percentagem tinha sido ultrapassada⁵ e actualmente pode vir a ser penalizado por incumprimento do protocolo (Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e Pescas, 2005).

⁴ De acordo com o Intergovernmental Panel on Climate Change, as alterações climáticas ocorrem ao longo do tempo devido a variações naturais e como resultado da actividade humana (Houghton *et al.*, 2001).

⁵ As emissões nacionais em 2003 tinham já crescido cerca de 40 % (Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e Pescas, 2005) relativamente a 1990.

A redução dos GEE passa por uma série de políticas e medidas a ser implementadas de acordo com as circunstâncias nacionais das partes aderentes. O objectivo final é “conseguir a estabilização das concentrações na atmosfera de gases com efeito de estufa, a um nível que evite uma interferência antropogénica perigosa com o sistema climático” e atingir um desenvolvimento sustentável. As partes (incluem Portugal e a União Europeia) para efeitos deste Protocolo assumiram, entre outras responsabilidades, o compromisso de “formular, implementar, publicar e actualizar regularmente programas nacionais contendo medidas para mitigar as alterações climáticas e medidas para facilitar a adaptação adequada a essas alterações climáticas (PNAC, 2001; PNALE, 2004; PNALE, 2007).

O crescente interesse nos biocombustíveis e fontes renováveis em detrimento dos combustíveis fósseis vai de encontro às medidas preconizadas no Protocolo de Quioto, surgindo este interesse numa altura em que a situação do sector petrolífero mundial está em crise, levando consequentemente e sucessivamente a aumentos no preço do petróleo. A crise instalada no mercado internacional do petróleo deve-se: ao aumento significativo do consumo à escala global, essencialmente ditado pela emergência de economias como a China e a Índia, aos reduzidos investimentos nos últimos anos no processo de exploração e produção a nível global e à elevada instabilidade política num número significativo de países produtores, como a Venezuela, a Rússia, o Iraque ou a Nigéria.

A figura nº 10 mostra a evolução da contínua subida do preço do barril de “brent” a partir do ano 2000 (BP, 2008). Esta contínua subida já ultrapassou os valores de US\$100/barril, verificando-se em Julho de 2008, o valor mais alto atingido pelo mercado do petróleo com cotações que chegaram a atingir o patamar dos US\$140/barril.

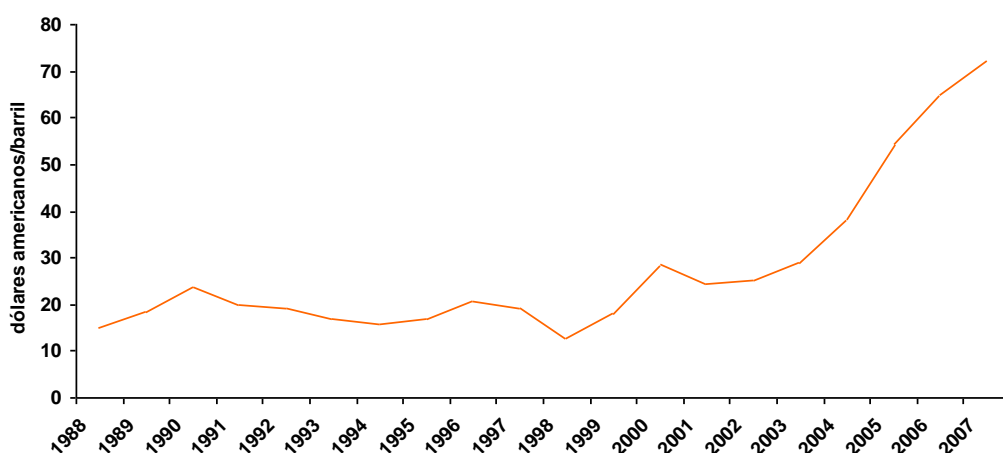


Figura nº 7 – Evolução do preço do petróleo - barril de Brent (BP, 2008)

Para Denise Dweck (2006), a actual inflação na cotação do petróleo ocorre em função de uma lei clássica da economia, pela qual quando há pouca oferta e muita procura, os preços aumentam. As reservas de petróleo⁶ no final de 2006 foram estimadas em 1208,2 mil milhões de barris (BP, 2007) prevendo-se que o pico de produção ocorra entre 2025 – 2040 a partir do qual, as reservas diminuirão irreversivelmente (Silva e Alves, 2005a). Esta previsão não é única, havendo outros investigadores e companhias a apresentar cenários extremamente variados sobre este assunto (Silva e Alves, 2005b). Por outro lado, também se advoga que estas estimativas não são confiáveis por razões comerciais e políticas (Namorado Rosa, 2005). E os preços atingidos no segundo trimestre de 2008, por razões de índole especulativa, são bem elucidativos da variabilidade e da incerteza que atinge este sector.

Condicionadas económica e ambientalmente, as nações procuram novos modelos energéticos, recorrendo a energias alternativas e racionalizando as já existentes. De acordo com Silva e Alves (2005b), a transformação para um novo paradigma energético é inevitável e o preço alto do petróleo é um estímulo que permite viabilizar outras energias alternativas.

2.3 Sua importância no sector dos transportes

A emissão de GEE pelo sector dos transportes está em constante crescimento, sendo responsável por mais de 21 % destas emissões na União Europeia-15 (excluindo as emissões aéreas e marítimas) (Eurostat, 2007). Este sector também é o maior consumidor da quota de petróleo destinada à União Europeia-25, absorvendo cerca de 55 %⁷ deste combustível fóssil (European Environment Agency, 2007) e neste panorama, o sector terá que adoptar estratégias de abastecimento energético ambientalmente sustentáveis.

No seguimento da Estratégia Europeia de segurança de aprovisionamento energético (Comissão das Comunidades Europeias, 2000), foram objectivadas medidas para o espaço comunitário de forma a garantir a disponibilidade imediata e a mais longo prazo, de uma gama diversificada de produtos energéticos a um preço acessível para todos os consumidores respeitando as exigências ligadas à protecção do ambiente.

A Directiva 2003/30/CE do Parlamento Europeu e do Conselho promove a utilização de biocombustíveis ou de outros combustíveis alternativos em substituição do gasóleo ou da gasolina para o sector dos transportes. De acordo com esta Directiva, os Estados-Membros

⁶ As reservas de petróleo estão concentradas nas seguintes zonas: 61,5 % no Médio Oriente, 12 % na Europa e Ásia, 9,7 % na África, 8,6 % Centro e Sul da América, 5 % na América do Norte e 3,4 % na Ásia do Pacífico (BP, 2008).

⁷ Deste 55 %, 47 % destina-se para transportes terrestres e 8 % para transportes aéreos (Eurostat, 2007).

deverão assegurar o abastecimento de quantidades mínimas de combustíveis renováveis e biocombustíveis até 2020. No caso dos biocombustíveis, a primeira meta estabelecida foi a substituição de 2 % de combustíveis fósseis utilizados para efeitos de transportes (gasóleo e gasolina) por biocombustíveis até 31 de Dezembro de 2005⁸. No final de 2010, a meta situa-se na substituição de 5,75 % de gasóleo e gasolina por biocombustíveis, percentagens calculadas em conteúdo energético e não mássico. O quadro nº 11 exemplifica as metas a atingir até 2020 no âmbito da referida Directiva Comunitária.

**Quadro nº 11 - Directiva CE 30/2003
(CE, 2003a)**

| Ano | Biocombustível | Gás Natural | Hidrogénio | Total |
|------|----------------|-------------|------------|-------|
| | % | % | % | % |
| 2005 | 2 | — | — | 2 |
| 2010 | 5,75 | 2 | — | 8 |
| 2015 | 7 | 5 | 2 | 14 |
| 2020 | 8 | 10 | 5 | 23 |

2.4 Matérias-primas

2.4.1 Fontes de Biomassa

Os biocombustíveis para transportes podem ser líquidos ou gasosos, sendo obtidos a partir de fontes de biomassa exemplificadas no quadro nº 12. A biomassa constitui a fracção biodegradável de produtos e resíduos animais ou vegetais provenientes da agricultura, da silvicultura, de indústrias ligadas a estas fileiras e de resíduos industriais e urbanos (CE, 2003a).

**Quadro nº 12 – Exemplos de fontes de biomassa
(European Commission, 2005)**

| Categoria | Exemplos |
|---|--|
| Culturas agrícolas ou florestais para aproveitamento energético | Culturas agrícolas (colza, cana do açúcar, beterraba) Floresta de curta rotação (eucalipto, salgueiro) Culturas perenes (miscanthus) |
| Subprodutos e resíduos | Madeira do desbaste da floresta Resíduos do derrube da madeira Palha de cereais Resíduos de culturas alimentares industriais (cana do açúcar, chá, café, árvore da borracha, palma) Serradura e resíduos da indústria da madeira Estrume Lamas de esgoto Fracção orgânica de resíduos sólidos urbanos Óleos vegetais usados e gorduras animais |

⁸

Esta meta não foi atingida, alcançando-se apenas 1,4 % (Comissão das Comunidades Europeias, 2006).

2.4.1.1 As Culturas Energéticas e sua distribuição mundial

Os sectores agrícola e florestal são importantes fontes de matéria-prima renovável, existindo espécies vegetais cultivadas especificamente para a produção de produtos energéticos, como os biocombustíveis, as energias eléctrica e/ou térmica e que, por esse facto, se designam por culturas energéticas (IFAP, 2008). A superfície da União Europeia destinada às culturas energéticas não pára de aumentar, quantificando-se em 1993 a área de 235000 ha de superfície dedicada a estas culturas. Em 2003, a área já ultrapassava 1175000 ha e em dois anos o seu valor duplicou registando-se uma área dedicada a culturas energéticas de 2445000 ha em 2005 (Dipartimento di Economia e Ingegneria Agrarie, 2006).

As culturas energéticas dedicadas à produção de bioenergia diferem das culturas tradicionais com fins alimentares, por serem optimizadas para um maior desempenho energético em detrimento do desempenho alimentar (Wiesenthal *et al.*, 2006). Estas culturas não requerem os terrenos mais férteis, necessitando, em regra, de menos cuidados culturais, água e fertilizantes (European Commission, 2005). De acordo com Heaton *et al.* (sem data), a cultura energética ideal tem de ter a capacidade sustentável de capturar e converter a energia solar disponível em biomassa utilizável com a máxima eficiência, com o mínimo de factores de produção e impactos ambientais.

Conforme a fonte de biomassa que os origina e as tecnologias utilizadas na sua produção, os biocombustíveis tomam também as seguintes designações: 1ª geração e 2ª geração. Os biocombustíveis de 1ª geração englobam o biodiesel e o bioetanol produzidos principalmente a partir de óleos vegetais e culturas amiláceas, respectivamente, e os biocombustíveis de 2ª geração provêm de materiais lenhocelulósicos (Wiesenthal *et al.*, 2006), como os resíduos vegetais provenientes da silvicultura e de outras actividades agrícolas e florestais. No quadro nº 13, apresentam-se as matérias-primas usadas para sintetizar os biocombustíveis líquidos mais importantes.

**Quadro nº 13 – Matérias-primas para produção de biocombustíveis líquidos
(GreenPro, 2004)**

| Biocombustível líquido | Fonte | Aplicação |
|------------------------|--|---|
| Biodiesel | óleo de soja óleo de girassol (Europa do Sul) óleo de colza óleo usado de cozinha | na forma pura ou combinado com diesel convencional |
| Bioetanol | açúcar de beterraba Cereais madeira, palha resíduos de plantas bioetanol (derivado) | componente na gasolina ou puro como combustível |
| ETBE | materiais celulósicos de lenhina fracção biodegradável do lixo | componente combinado na gasolina até 15% |
| Biometanol MTBE | biometanol (derivado) | equivalente ao metanol fóssil combinado como componente |

O Brasil e os Estados Unidos da América são os países que possuem os maiores programas de promoção de biocombustíveis no mundo pelo facto de terem adoptado há muito tempo a exploração de culturas energéticas, como forma de inverterem a dependência das importações dos combustíveis fósseis e explorarem ao máximo o potencial que os sectores agrários apresentam (Karaosmanoglu *et al.*, 1996 citado por Dermibas e Balat, 2006; Comisión Europea, 2004). Juntos, concentram cerca de 70% da produção mundial de etanol. O Brasil foi, desde 1975, o maior produtor de bioetanol, produzindo 20 vezes mais a quantidade gerada em toda a Europa, utilizando quase exclusivamente a cana do açúcar como matéria-prima e desde 2007 foi ultrapassado pelos Estados Unidos da América que passaram a figurar desde então como os maiores produtores mundiais de bioetanol. Este Estado americano produz o referido biocombustível essencialmente a partir do milho, desde a década de 80, e têm um plano ambicioso de ultrapassarem 20 mil milhões de litros de bioetanol até 2010. No que se refere ao biodiesel, os Estados Unidos da América ainda têm uma produção algo incipiente, baseada essencialmente na soja, em quantidades muito mais limitadas do que a Europa devido à diferente matriz de consumo de combustíveis no sector dos transportes rodoviários. Actualmente, a Ásia, África e América Latina assistem a um aumento crescente da plantação de uma nova cultura energética denominada *Jatropha*. Esta espécie, sem aptidão alimentar, pode crescer em terrenos marginais, tendo já sido identificados pelos países do sul da Ásia e da África entre 20 milhões a 50 milhões de ha de superfície apropriada para o seu cultivo (Thurmond, 2007).

Na Europa, a maior parte do bioetanol produzido provém de cereais, essencialmente trigo e centeio e também da beterraba sacarina e o biodiesel tem sido principalmente produzido a partir de colza, embora mais recentemente também de soja e de palma e algum girassol na zona mediterrânica. O biodiesel representa a maior parte dos biocombustíveis produzidos na Europa, sendo a sua quota de mercado de 80 % e a do bioetanol de 20 % (OCDE, 2006; Comissão das Comunidades Europeias, 2006).

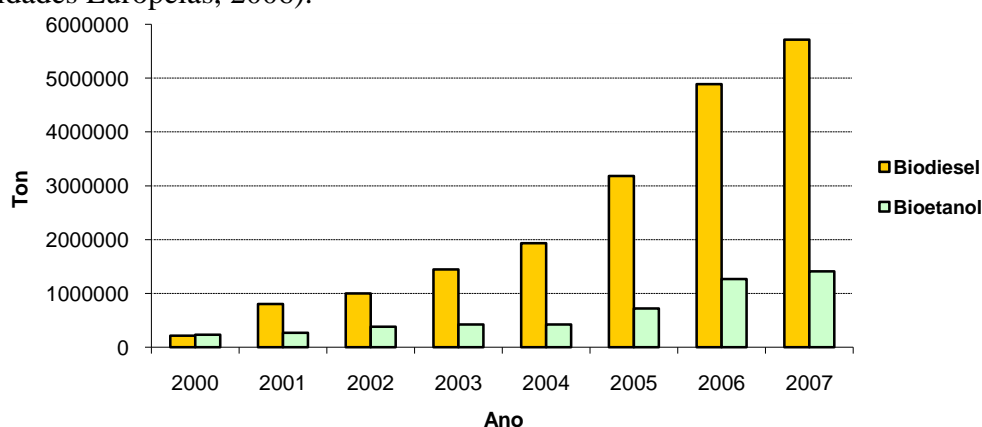


Figura nº 8 – Produção de biodiesel e bioetanol na EU a partir de 2000
(Euroobserver, 2006 e 2008)

2.4.1.2 Subprodutos e resíduos

Uma parte significativa de desperdícios ou resíduos produzidos na Europa têm origem biológica, sendo provenientes de diversas fontes, como a agricultura, a indústria, a floresta e os lares familiares (Wiesenthal *et al.*, 2006).

De acordo com a previsão de Wiesenthal *et al.* (2006), a EU-25 produzirá 99 Mtep deste tipo de resíduos até 2010, apontando como os cinco principais tipos: os resíduos sólidos agrícolas (podas de culturas permanentes, palhas de cereais ...), os estrumes húmidos (de gado bovino e suíno, galináceos), resíduos florestais e da indústria das madeiras, resíduos sólidos urbanos e licor negro resultante do fabrico da polpa de papel.

A diversidade dos subprodutos e resíduos referidos poderá ser aproveitada para gerar vários tipos de energia de acordo com as características que os mesmos apresentam, sendo possível a produção de energia térmica/eléctrica, biogás e biocombustíveis de primeira e segunda geração.

2.5 Vantagens e desvantagens da produção de biocombustíveis

A expansão do mercado dos biocombustíveis tem em vista não só reduzir a dependência das importações energéticas e os impactos ambientais do uso de combustíveis fósseis, mas também promover a diversificação da agricultura e estimular a inovação tecnológica (Eurostat, 2007). Embora a maioria dos biocombustíveis ainda seja mais cara do que os combustíveis fósseis que substituem, a sua utilização está a aumentar em vários países do mundo, sendo a União Europeia o principal motor da sua promoção e utilização (Comissão das Comunidades Europeias, 2006).

O recurso crescente à agricultura e silvicultura para produção de biocombustíveis impulsiona positivamente estes sectores, criando alternativas à exploração destas actividades e em simultâneo gerando novos postos de trabalho especialmente nas zonas rurais (Comisión Europea, 2004). Alguns países em desenvolvimento onde existe uma grande expansão de produção de matérias-primas para biocombustíveis – Malásia, Indonésia e Filipinas – produzem já biodiesel para os seus mercados internos, tendo já condições para desenvolver um potencial de exportação. Porém, esta grande expansão exerce uma pressão significativa em zonas ecologicamente sensíveis, receando-se o efeito destas culturas na fertilidade dos solos, na disponibilidade e qualidade da água, na utilização intensiva de pesticidas e na perda de biodiversidade (Comissão das Comunidades Europeias, 2006). Não obstante, estas pressões

podem ser minimizadas seguindo um conjunto de práticas ambientalmente sustentáveis, havendo desta forma potenciais sinergias entre a produção de bioenergia e a protecção de biodiversidade, da conservação do solo e da água (Wiesenthal *et al.*, 2006).

O efeito induzido da elevada procura de produtos agrícolas para a produção dos combustíveis alternativos aponta para uma pressão nos preços das sementes, nos custos das rações para animais e no final da cadeia, ou seja, nos preços da alimentação. Não obstante, os aumentos sucessivos que os preços de muitos produtos básicos agrícolas têm sofrido devem-se muito menos à procura de produtos agrícolas para biocombustíveis, mas principalmente a alguns efeitos temporários como as secas, a existência de stocks reduzidos de cereais, o aumento da procura por mercados emergentes como a China e Índia que se traduzem em oscilações resultantes das regras do mercado dependentes da oferta e da procura (OCDE-FAO, 2007).

O processo de produção de biocombustíveis a partir de biomassa apresenta teoricamente uma emissão global de CO₂ nula. As plantas produzem O₂ e matéria-orgânica convertendo o CO₂ e a água da atmosfera através da fotossíntese, usando a energia solar. A matéria-orgânica ou biomassa vegetal, quando queimada, liberta o CO₂ que retorna novamente para a atmosfera. Este processo é repetitivo, uma vez que novamente as plantas irão captar o gás carbónico, constituindo este processo o ciclo de carbono. É por esta razão que a energia proveniente da biomassa não liberta CO₂ (European Commission, 2005), não sendo responsável pelo aumento do efeito de estufa.

A penetração dos biocombustíveis no curto prazo foi perfeitamente concretizável, uma vez que as misturas de biocombustíveis com combustíveis como o gasóleo e a gasolina são utilizadas nos motores actuais sem necessitarem de alterações, ocorrendo o mesmo às infra-estruturas de distribuição, que são as mesmas utilizadas pelos combustíveis fósseis (Comisión Europea, 2004).

2.6 Situação dos biocombustíveis em Portugal

2.6.1 Caracterização das fontes de energia

Portugal não possui recursos energéticos fósseis, dependendo em grande parte de combustíveis fósseis importados para satisfazer as suas necessidades energéticas. O petróleo, o gás natural e o carvão constituem 83 % da energia importada em 2004. As fontes renováveis e/ou produzidas no país provêm da energia hídrica, da biomassa e em menor escala da energia solar, geotérmica e eólica, conforme exemplificado na figura nº 12 (Eurostat, 2007).

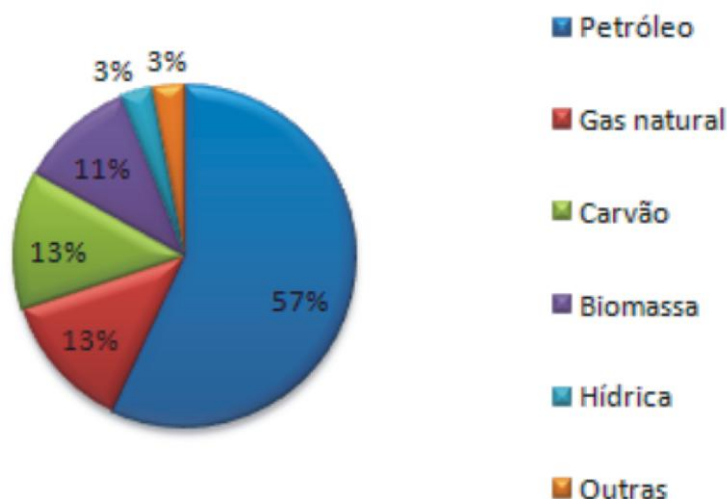


Figura nº 9 – Perfil da energia consumida em Portugal (Eurostat, 2007)

2.6.2 Fontes de biomassa para produção de biocombustíveis

O Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e Pescas (2005) procedeu ao levantamento do potencial de biomassa existente no país para a produção de biocombustíveis, verificando que este tipo de energia teria origem em 2 grandes grupos: o grupo dos subprodutos e resíduos resultantes de actividades agro-florestais e agro-industriais e o grupo das culturas agrícolas para fins energéticos.

2.6.2.1 Subprodutos e resíduos provenientes do sector agro-florestal e indústrias agro-alimentares

Os resíduos resultantes da agro-pecuária, resíduos sólidos urbanos, lamas de estação de tratamento de esgotos domésticos e efluentes de indústrias agro-alimentares são adequados para, após digestão anaeróbia, originarem biogás. Porém, a utilização desta tecnologia ainda é muito reduzida face ao potencial estimado e praticamente não utilizado no sector dos transportes (Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e Pescas, 2005).

Os resíduos florestais resultantes das operações de podas, desrama, limpeza ou abates de árvores constituem a biomassa florestal susceptível de aproveitamento para fins energéticos, nomeadamente produção de electricidade. Apesar do potencial estimado deste recurso ser significativo - o território nacional é ocupado por área florestal na ordem dos 38 % - existem razões sociais, económicas e técnicas que dificultam o seu aproveitamento energético (Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e Pescas, 2005).

Outros subprodutos e resíduos agrícolas frequentes nas zonas rurais do país, constituem também uma fonte diversa de biomassa geradora de vários tipos de combustíveis, conforme apresentado no quadro nº 14.

Quadro nº 14 - Subprodutos e resíduos agrícolas portugueses susceptíveis de aproveitamento energético (Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e Pescas, 2005)

| Fonte de biomassa | Aproveitamento energético |
|--|----------------------------------|
| Palhas de cereal | Energia térmica/Bioetanol |
| Podas de videiras, oliveiras e fruteiras | |
| Bagaço de azeitona Bagaço de uva Casca de frutos secos | Energia térmica |
| Destilação de subprodutos de vinificação | |
| | Bioetanol |

Os óleos alimentares usados surgem também como um tipo de resíduo valorizável não exclusivo das actividades industriais, mas que se pode obter no sector HORECA (hotéis e restaurantes) e nos lares de qualquer cidadão (IPA Lda., 2004), estimando-se que o volume destes resíduos seja aproximadamente 88.000 ton/ano (Rosa, 2006a). A valorização dos óleos alimentares usados como fonte de matéria-prima para produção de biodiesel é já uma solução implementada no país em pequenos produtores dedicados para os quais a legislação permite a isenção total de ISP, até um máximo anual de 40 000 ton/ano, quantidade que está ainda longe de ser atingida.

2.6.2.2 Culturas Energéticas

Apesar das culturas agrícolas susceptíveis de serem utilizadas para fins energéticos estarem longe de satisfazer as necessidades alimentares nacionais (Rosa, 2002), o Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e Pescas (2005) apontou o trigo e o milho como as potenciais culturas para produção de bioetanol, por apresentarem as maiores áreas cultivadas no país. Os mesmos autores verificaram, em relação às potenciais culturas para a produção de biodiesel, que têm uma fraca expressão no país, constatando a reduzida expansão da cultura do girassol e quase nula da colza e soja. Porém, presentemente, assiste-se a um aumento da área plantada de girassol, fruto da legislação (Decreto Lei nº66, 2006) que favorece a quota de

isenção de ISP, aos produtores que utilizem maior quantidade de matéria-prima de origem nacional.

**Quadro nº 15 – Principais culturas temporárias de Portugal
(INE, 2007a)**

| Culturas | Superfície (ha) em 2005 | Produção (ton) em 2005 |
|----------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| Trigo mole | 120639 | 80386 |
| Trigo duro | 2088 | 1168 |
| Milho | 110192 | 510359 |
| Centeio | 25364 | 19747 |
| Triticale | 20488 | 8252 |
| Arroz | 21938 | 120179 |
| Aveia | 53658 | 25151 |
| Cevada | 34330 | 26264 |
| Beterraba Sacarina | 8623 | 604879 |
| Feijão | 8437 | 3024 |
| Grão-de-bico | 1364 | 537 |
| Batata | 41386 | 569531 |
| Tomate (indústria) | 13684 | 1085065 |
| Girassol (indústria) | 7069 | 2398 |
| Tabaco (indústria) | 1618 | 4749 |

Da análise das áreas cultivadas com as culturas referidas no quadro nº 15 e aplicando o índice de conversão em produção de biocombustíveis, o Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e Pescas (2005) concluiu que Portugal conseguiria atingir as metas de produção de bioetanol até 2010 recorrendo a uma parte de culturas portuguesas destinadas apenas a este fim, assim surjam investidores interessados na construção de fábrica (s) de bioetanol.

2.6.3 Regulação da actividade produtora de biocombustíveis e necessidades de consumo de combustíveis no país

A produção e comercialização dos biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis utilizados nos transportes são reguladas pelo Decreto-Lei nº 62/2006 de 21 de Março e pelas posteriores Portarias nº 1391-A/2006, nº 3-A/2007 e nº 1554-A/2007. De acordo com aquele Decreto-Lei, os produtores e os importadores dos biocombustíveis que serão incorporados nos produtos petrolíferos, como o gasóleo e a gasolina, ficam obrigados a entregar estes biocombustíveis exclusivamente a titulares de entrepostos fiscais de produtos petrolíferos que posteriormente os distribuem no mercado, ficando dispensados desta entrega exclusiva, os biocombustíveis que serão utilizados no estado puro. A classificação do pequeno produtor

dedicado surge também no decreto-lei referido, criando condições a empresas com produções máximas anuais de biocombustíveis ou combustíveis renováveis de 3000 toneladas, a partir do aproveitamento de matérias residuais. Estes produtores estão dispensados de entregar os biocombustíveis produzidos a titulares de entrepostos fiscais. Porém, a produção de biocombustíveis requer custos mais elevados em relação aos dos combustíveis fósseis, tornando logo à partida a substituição destes últimos não competitiva. Por este facto, e indo de encontro à intenção de promoção dos biocombustíveis no sector dos transportes, objectivo da Directiva 2003/30/CE, transposta para a ordem jurídica nacional pelo Decreto-Lei nº 62/2006, foram tomadas medidas para viabilizar a produção de biocombustíveis reduzindo a carga fiscal incidente. A isenção total ou parcial do imposto sobre os produtos petrolíferos e energéticos (ISP), foi a medida preconizada pelo Decreto-Lei nº 66/2006, abrangendo os biocombustíveis puros quando incorporados na gasolina e no gasóleo e pela Resolução de Conselho de Ministros nº 20/2008. Esta isenção é concedida por um período máximo de 6 anos, aos operadores económicos que reúnam uma série de requisitos, nomeadamente a utilização da produção agrícola nacional. O valor da isenção prevista é fixado por portaria entre o limite mínimo de 280,00 € e máximo de 300,00 € por cada 1000 litros de biodiesel e entre 400,00 € e 420,00 € por cada 1000 litros de bioetanol. Os pequenos produtores dedicados beneficiam da isenção total do ISP até ao limite anual de 40000 toneladas.

Até agora, o sector da produção de biocombustíveis no país é representado apenas por produtores de biodiesel que utilizam como matérias-primas os óleos de sementes oleaginosas importados e de origem nacional, e os óleos usados de frituras e gorduras animais (Rosa, 2008). A produção deste biocombustível de 2006 para 2007 quase que duplicou, aumentando de 91000 toneladas para 175000 toneladas (Euroserver, 2008). No que se refere ao bioetanol, não existe nenhuma fábrica actualmente dedicada à sua produção, conhecendo-se apenas projectos de intenção de produção a partir de milho e de matérias-primas nacionais alternativas como a cana do açúcar, o sorgo doce, a beterraba e a alfarroba (Rosa, 2008).

À luz do consumo de combustíveis em Portugal, verifica-se que a produção de biodiesel é de extrema importância dado o consumo de gasóleo ser muito superior ao da gasolina. Logo, a necessidade de incorporação de biodiesel é superior à do bioetanol. Verifica-se na figura nº 13 a tendência ligeiramente crescente do consumo de gasóleo, inversa do consumo da gasolina.

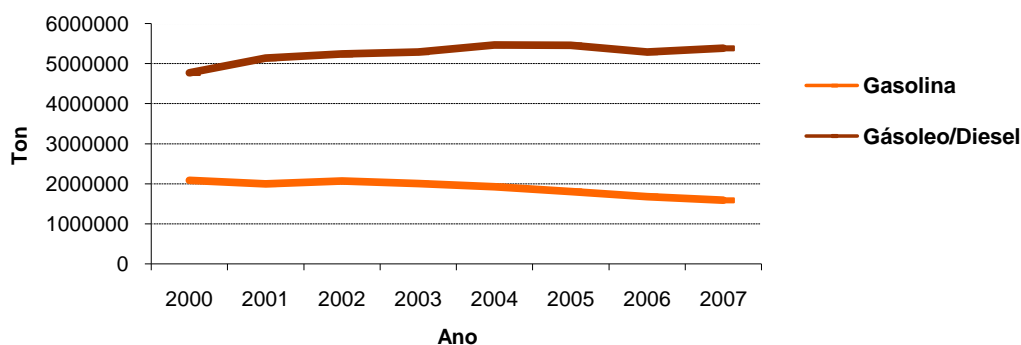


Figura nº 10 – Evolução do consumo da gasolina e gásóleo em Portugal (Direcção Geral de Energia e Geologia, 2008)

Considerando que a área de culturas energéticas no país para produção de biodiesel é escassa (Rosa, 2002; Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e Pescas, 2005), que numa 1ª fase a produção significativa deste biocombustível só será possível a partir de matéria-prima importada (Rosa, 2008) e dada a maior necessidade de incorporação de biodiesel num país que consome em maior quantidade gásóleo em relação à gasolina, conclui-se que o aproveitamento de todas as matérias-primas possíveis e viáveis em Portugal serão indispensáveis para aumentar a produção do biodiesel. O sector do azeite tem uma tradição secular no país e todos os anos se efectua a colheita da azeitona e extracção de azeite e de óleos de bagaço de azeitona. Esta actividade gera subprodutos e resíduos que podem ser utilizados alternativamente na produção de biodiesel, da mesma forma que já se utilizam os óleos alimentares usados e as gorduras animais.

3. Biodiesel

3.1 Definição

O termo Biodiesel associa-se em regra, a uma mistura de ésteres metílicos produzidos a partir de óleos vegetais ou animais com qualidade de combustível para utilização em motores diesel e designados muitas vezes por FAME, abreviatura corrente de “*fatty acid methyl esters*”.

“Bio” deriva da sua fonte biológica e renovável em contraste com o tradicional combustível fóssil que se utiliza em motores “Diesel”(Zhang *et al.*, 2003).

3.2 Matérias-primas e suas características

Como referido no sub capítulo 2.4, existe uma diversidade de culturas e subprodutos que estão a ser aproveitados na indústria do biodiesel. Estas matérias-primas ricas em lípidos, são óleos e gorduras, de origem vegetal e animal.

A plantação de culturas energéticas na União Europeia para a produção de biodiesel é essencialmente efectuada a partir de colza e girassol, mas este último numa contribuição mais pequena (AEA Technology, 2006). Contudo há a necessidade de importar outros óleos de sementes oleaginosas, ou até de mesmo biodiesel produzido nos Estados Unidos da América a partir da soja para garantir o consumo do referido biocombustível na União Europeia. Verifica-se também a produção de biodiesel a partir de óleo de palma e jatropha, principalmente nos países asiáticos.

3.2.1 Constituição Química

Os óleos e gorduras são compostos de carbono, hidrogénio e oxigénio, com predomínio do hidrogénio (Vicente *et al.*, 1997). São insolúveis na água, mas solúveis em solventes orgânicos como o benzeno, éter de petróleo e clorofórmio (Heimann, 1982).

Tal como já foi referido no sub capítulo 1.4.3.2 para o azeite, os constituintes mais importantes da mistura lipídica que compõe os óleos e as gorduras são os triglicéridos (acompanhados de 0,1 - 0,4 % de mono e diglicéridos). Existem ainda em concentrações variáveis ácidos gordos livres, fosfoglicéridos, sacaroglicéridos, esfingolípidos, álcoois superiores e os seus ésteres e éteres, esteróis, hidrocarbonetos, pigmentos, lipovitaminas, antioxidantes e compostos aromáticos (Heimann, 1982).

3.2.1.1 Triglicéridos

Os triglicéridos são ésteres compostos por um triálcool, o glicerol, e 3 moléculas de ácidos gordos (Heimann, 1982).

Os termos monoglicérido e diglicérido são usados quando só um ou dois dos grupos OH do glicerol estão esterificados com ácidos gordos. Comparados com os triglicéridos, os monoglicéridos e os diglicéridos são menos solúveis em solventes lipofílicos e a solubilidade dos monoglicéridos é inferior à dos diglicéridos (Heimann, 1982).

3.2.1.2 Ácidos Gordos

Os ácidos gordos caracterizam marcadamente os triglicéridos, assim como os diglicéridos e os monoglicéridos, estando as propriedades destes ésteres directamente ligadas à espécie de ácidos gordos componentes (Costa, 1986, Canakci e Van Gerpen (2001a).

Os ácidos gordos, salvo raras excepções, são os componentes mais abundantes de qualquer óleo ou gordura. Geralmente, eles não estão presentes como ácidos gordos livres e quando estão nesta forma livre, encontram-se em pequenas quantidades (Harwood e Aparício, 2000).

Os ácidos gordos dos óleos vegetais comuns são formados por uma cadeia hidrocarbonada, não ramificada, em geral com um número par de carbonos, apresentando ou não insaturações sob a forma de duplas ligações e tendo duas extremidades polares, uma constituída pelo grupo metilo CH_3 e outra a que está ligada a função ácido COOH (Costa, 1986). O quadro nº 16 apresenta alguns ácidos gordos mais frequentes nos óleos e gorduras.

Quadro nº 16 – Identificação e fórmulas químicas de alguns Ácidos Gordos
(adaptado de Heimann, 1982)

| Ácidos Gordos Saturados | | | Ácidos Gordos Monoinsaturados | | |
|------------------------------|--|-------|--|--|-------|
| Nome | Fórmulas | | Nome | Fórmulas | |
| ácido laurico | $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$ | C12:0 | ácido caproleico | $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$ | C10:1 |
| ácido mirístico | $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$ | C14:0 | ácido miristoleico | $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2$ | C14:1 |
| ácido palmítico | $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ | C16:0 | ácido palmitoleico | $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$ | C16:1 |
| ácido esteárico | $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ | C18:0 | ácido oleico | $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ | C18:1 |
| ácido araquídico | $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$ | C20:0 | ácido Δ -11,12-ecosenoico | $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_2$ | C20:1 |
| ácido beénico | $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$ | C22:0 | ácido erúcico | $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$ | C22:1 |
| ácido lignocérico | $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$ | C24:0 | ácido Δ -15,16 tetracosenoico | $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{O}_3$ | C24:1 |
| ácido cerótico | $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$ | C26:0 | ácido ximénico | $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{O}_2$ | C26:1 |
| Ácidos Gordos Polinsaturados | | | | | |
| Nome | | | Fórmulas | | |
| ácido linoleico | | | $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$ | C18:2 | |
| ácido linolénico | | | $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$ | C18:3 | |
| ácido araquidónico | | | $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$ | C20:4 | |

Os ácidos gordos saturados não apresentam nenhuma ligação insaturada e segundo Denniston *et al.* (2001), quando apresentam dez ou mais carbonos são sólidos à temperatura ambiente, devido ao ponto de fusão diminuir com o aumento do número de átomos de carbonos na cadeia. Os ácidos gordos insaturados são caracterizados por terem uma a seis ligações duplas

reactivas na molécula e designam-se por ácidos gordos monoinsaturados no primeiro caso e polinsaturados, sempre que possuem mais de uma ligação dupla (Heimann, 1982).

Os ácidos gordos insaturados apresentam um ponto de fusão mais baixo e, em regra, são líquidos à temperatura ambiente (Cheftel e Cheftel, 1980).

3.3 Produção de Biodiesel

3.3.1 Processo de Produção

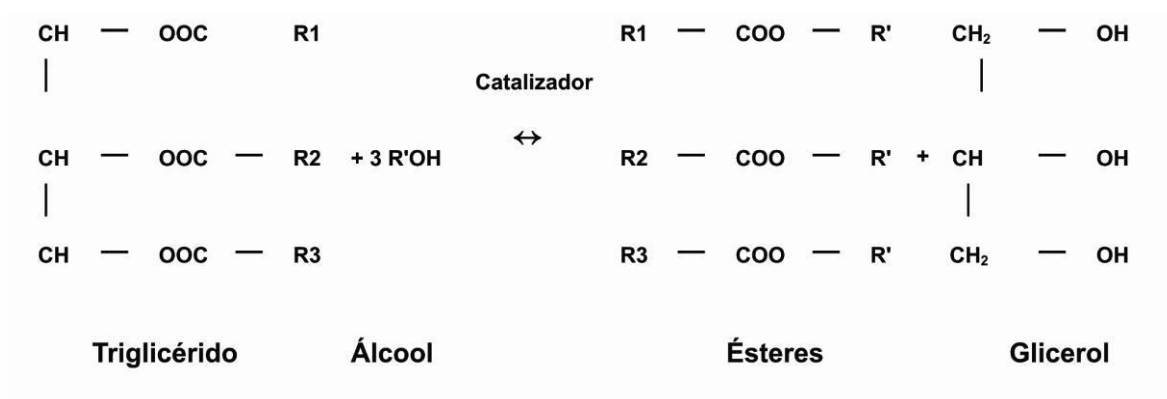
A utilização de óleos vegetais como combustível em equipamentos a diesel já tinha sido testada por Rudolf Diesel em 1912 (Körbitz, 1998).

O uso directo de óleos vegetais nos motores, embora possível, pode provocar algumas anomalias de funcionamento, uma vez que estes óleos apresentam uma viscosidade elevada (10 a 20 vezes mais alta que o gasóleo) e baixa volatilidade, não permitindo uma combustão completa levando consequentemente à formação de depósitos nos injectores dos motores. Contudo, existem formas de minimizar e reduzir o efeito da viscosidade nos óleos vegetais através de processos de diluição, microemulsão, pirólise e transesterificação. A transesterificação é o processo utilizado para a produção de biodiesel, visto que as características dos ésteres metílicos resultantes desta reacção são muito parecidas com o gasóleo tradicional (Demirbas, 2006).

3.3.1.1 Reacção de Transesterificação

3.3.1.1.1 Definição e equação química

A transesterificação é a reacção entre os triglicéridos dos óleos ou gorduras com um álcool de cadeia curta para formar novos ésteres e glicerol (Ma e Hanna, 1999) e encontra-se representada pela figura nº 15. Para acelerar a reacção usa-se, em regra, um catalizador, na maioria dos casos, uma base forte, mas também são referidos casos na literatura de catálise ácida e enzimática (Meher *et al.*, 2006; Oliveira e Rosa, 2004 e 2006). Como a reacção é reversível, utiliza-se sempre uma quantidade de álcool em excesso, relativamente à razão estequiométrica para facilitar a ocorrência da reacção no sentido directo (Ma e Hanna, 1999).



**Figura nº 11 – Reacção de Transesterificação de triglicéridos com álcool
(Ma e Hanna, 1999)**

3.3.1.1.2 Reagentes

3.3.1.1.1.1 Álcool

A reacção de transesterificação pode ocorrer na presença de vários tipos de álcool de cadeia curta como o metanol, etanol, propanol, butanol e o álcool amílico (Ma e Hanna, 1999).

O metanol é o álcool mais utilizado pelo seu baixo preço (Ma e Hanna, 1999; Lotero *et al.*, 2005), contudo, o etanol produzido a partir de matérias-primas vegetais, exerce um efeito menos prejudicial sobre o ambiente, sendo um perfeito candidato para a produção de combustíveis provenientes apenas de materiais biológicos (Demirbas, 2003). Actualmente, o caso mais comum de utilização de etanol para este fim é o do Brasil, com uma imposição de mistura de 3 % de biodiesel em todo o gasóleo consumido no país.

3.3.1.1.1.2 Catalizador

Os catalizadores podem ser alcalinos, ácidos ou enzimáticos. Os alcalinos incluem o hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e correspondentes alcóxidos de sódio e potássio. Os ácidos incluem o ácido sulfúrico, ácido sulfónico e ácido hidrolórico. No caso da reacção catalisada por enzimas os biocatalisadores mais utilizados são as lipases (Ma e Hanna, 1999).

Um factor a ter presente nestas reacções é a possível presença de fósforo nos óleos que pode conduzir à destruição dos catalizadores na reacção de transesterificação, reduzindo assim o rendimento em ésteres (Freedman *et al.*, 1984).

3.3.1.1.2 Cinética da reacção

A transesterificação é uma sequência de 3 reacções reversíveis e consecutivas. Na primeira reacção, dos triglicéridos obtêm-se diglicéridos e numa segunda reacção a partir destes diglicéridos produzem-se os monoglicéridos. Na terceira e última reacção, produz-se glicerol a partir dos monoglicéridos. Em todas estas reacções, há sempre produção de ésteres dos ácidos gordos (Marchetti *et al.*, 2007; Lotero *et al.*, 2005).

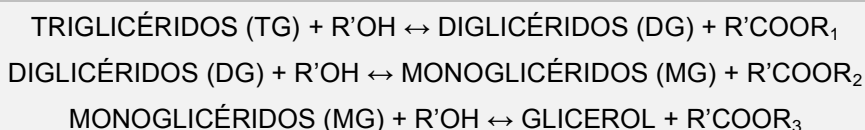


Figura nº 12 – Diagrama das reacções de transesterificação dos óleos vegetais com álcool até à obtenção de ésteres e glicerol (Freedman *et al.*, 1986)

3.3.1.1.2.1 Transesterificação Alcalina

A transesterificação alcalina é o processo que desperta maior interesse nas indústrias por ser o mais eficiente, o mais económico e por provocar menos efeitos corrosivos comparativamente à transesterificação ácida (Marchetti *et al.*, 2007). Esta reacção é rápida, aumentando a velocidade da reacção com a temperatura e consequentemente diminuindo o tempo de reacção (Ma e Hanna, 1999).

Os reagentes utilizados na catálise alcalina devem respeitar certas especificações, pois este sistema é muito sensível à presença de ácidos gordos livres (FFA) e de água. Os ácidos gordos livres em reacção podem reagir com o catalizador alcalino e produzir sabões e água. Esta reacção de saponificação além de consumir o catalizador, provoca a formação de emulsões que posteriormente dificultam a separação e a purificação do biodiesel (Zhang *et al.*, 2003; Meher *et al.*, 2006).

Na catálise alcalina, o catalizador deve ser misturado e dissolvido no álcool antes da transesterificação começar, dando origem ao respectivo alcóxido, que aumenta a eficiência global da reacção (Marchetti *et al.*, 2007). Quando se dissolvem os catalizadores hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH) no álcool, forma-se uma solução iónica, na qual os iões Na^+ ou K^+ e os iões OH^- não estão directamente ligados. O ião OH^- é o mais activo e aquele que desempenha as funções de catalizador na transesterificação básica, como também é o ião reactivo nas reacções de saponificação, nas quais é consumido (Turner, 2005).

A razão molar álcool-óleo a usar na catálise alcalina varia em regra entre 3:1 (razão estequiométrica) e 6:1. A razão molar 6:1 é a mais utilizada porque associa uma significativa conversão de triglicéridos com uma quantidade de álcool não excessiva (Marchetti *et al.*, 2007). Existem na literatura referências a razões molares mais elevadas, sem que correspondam a maiores rendimentos da reacção (Freedman *et al.*, 1984; Encinar *et al.*, 2005; Meher *et al.*, 2006). A quantidade recomendada de catalizador alcalino varia entre 0,1 a 1 % p/p dos óleos ou gorduras (Ma e Hanna, 1999). A temperatura da catálise alcalina de óleos vegetais é normalmente conduzida perto do ponto de ebulição do álcool utilizado para minimizar os tempos de reacção (Freedman *et al.*, 1984).

3.3.1.1.2.2 Transesterificação Ácida

A transesterificação ácida é um método menos utilizado e mais apropriado para a produção de biodiesel quando os óleos ou as gorduras possuem teores de ácidos gordos livres relativamente elevados (superiores a 2%) (Marchetti *et al.*, 2007).

A nível industrial, grande parte do biodiesel é correntemente produzido a partir de óleos alimentares de origem vegetal, metanol e um catalizador alcalino. Porém, existem também óleos e gorduras de inferior qualidade, a baixos preços, que podem ser aproveitados e convertidos em biodiesel. Este tipo de óleos e gorduras contém frequentemente um teor de ácidos gordos livres, muito elevado, pelo que não deverão ser convertidos em biodiesel directamente por catálise alcalina (Meher *et al.*, 2006). De facto, a presença de acidez elevada dá origem à produção de grandes quantidades de sabões, responsáveis pela diminuição do rendimento de reacção e, simultaneamente, pela maior dificuldade de separação das fases orgânica e aquosa (fase do biodiesel e fase do glicerol). Nestes casos, deverão ser submetidos a dois tipos de esterificação. Uma primeira, em que os FFA presentes nestes produtos de elevada acidez, são convertidos em ésteres metílicos dos ácidos gordos através de uma catálise ácida. Este “pré-tratamento” vai permitir que se efectue de seguida a transesterificação alcalina, que completa a reacção (Canakci e Van Gerpen, 2001).

A razão molar álcool-óleo frequentemente escolhida na catálise ácida é 30:1 (Marchetti *et al.*, 2007). Freedman *et al.* (1984) experimentaram as razões molares 6:1, 20:1 e 30:1 em catálises ácidas com metanol e obtiveram o maior rendimento de conversão com a maior razão molar (30:1).

São referidas concentrações de catalizador a variarem entre 0,5 e 1 mol %. A reacção realiza-se usualmente a temperaturas superiores às utilizadas na catálise básica e num intervalo entre 55° C e 80° C (Marchetti *et al.*, 2007).

3.3.1.1.3 Factores que afectam a Transesterificação

O processo de transesterificação pode ser influenciado significativamente pelos seguintes factores: teores de ácidos gordos livres (FFA) e de água, razão molar álcool-óleo, tipo de catalizador, temperatura e agitação.

3.3.1.1.3.1 FFA e Água

De acordo com Canakci e Gerpen (2001a), as matérias-primas com elevada quantidade de FFA, não devem ser transesterificadas pelo tradicional processo de catálise básica, porque o catalizador ao reagir com os FFA, forma sabões que interferem na reacção, removendo e bloqueando a sua acção e posteriormente impedindo a separação do glicerol e reduzindo a taxa de conversão de ésteres.

Os FFA também podem ser um obstáculo nas transesterificações ácidas. Nestas reacções, os FFA reagem com o álcool, formando ésteres e produzindo moléculas de água (Canakci e Gerpen, 2001a) que irão novamente hidrolizar os ésteres formados e produzindo-se novamente FFA (Loterio *et al.*, 2005). Por outro lado, o ácido sulfúrico que se usa como catalizador nestas reacções, tem uma grande afinidade com a água e estando esta presente na matéria-prima ou sendo produzida durante a reacção, será preferencialmente ligada às moléculas do catalizador do que às moléculas do álcool (Loterio *et al.*, 2005).

3.3.1.1.3.2 Razão Molar álcool-óleo

A razão molar álcool-triglicéridos é um dos factores mais importantes que afectam o rendimento em ésteres. A estequiometria da transesterificação requer 3 moles de álcool para uma mole de glicéridos para produzir 3 moles de ésteres de ácidos gordos e uma mole de glicerol (Ma e Hanna, 1999). Contudo, a transesterificação é uma reacção de equilíbrio onde é necessário um excesso de álcool para a reacção ocorrer no sentido directo.

A razão molar está directamente associada ao tipo de catalizador utilizado (Ma e Hanna, 1999). Freedman *et al.* (1986) verificaram que na catálise ácida do óleo de soja foi necessária uma razão molar de 30:1 de BuOH e óleo, enquanto na catálise básica, utilizou-se a razão 6:1, obtendo-se o mesmo rendimento em ésteres e no mesmo tempo de reacção.

A razão molar não influi nos parâmetros físico-químicos da acidez, índice de peróxidos, índice de saponificação e índice de iodo dos ésteres metílicos (Tomasevic e Marinkovie, 2003). Contudo, uma razão molar álcool-óleo vegetal muito elevada, interfere com a separação do glicerol, porque o meio de reacção apresenta uma maior solubilidade para o glicerol. Consequentemente, este álcool torna-se de difícil separação encontrando-se ligado à fase de biodiesel (Encinar *et al.*, 2005; Meher *et al.*, 2006). Neste contexto, embora haja necessidade de efectuar as reacções com um excesso de álcool em relação à razão estequiométrica, há conveniência de otimizar a razão molar de acordo com as características do óleo e com o tipo de álcool utilizado.

3.3.1.1.3.3 Tipo de Catalizador

As reacções de transesterificação com catalizadores básicos são mais rápidas que as reacções com catalizadores ácidos (Freedman *et al.*, 1984), sendo as primeiros 4000 vezes mais rápidos em relação às segundas (Farmo, 1954).

Um aumento adicional de concentração do catalizador na reacção não vai afectar a taxa de conversão, sendo apenas um custo extra, pois há mais catalizador a ser removido da mistura da reacção, quando esta se completar (Barnwal e Sharma, 2005).

3.3.1.1.3.4 Tempo e Temperatura de Reacção

Freedman *et al.* (1984) verificaram em experiências de transesterificação com óleos vegetais a diferentes temperaturas e tempos de reacção, uma relação directamente proporcional entre estes dois factores e a taxa de conversão e o rendimento em ésteres.

A reacção de transesterificação por catálise alcalina normalmente ocorre perto da temperatura de ebulição do álcool utilizado. A transesterificação por catálise ácida utilizando vários tipos de álcool como o metanol, o etanol e o butanol apresentou semelhante conversão em ésteres para a temperatura de 65 °C (Freedman *et al.*, 1984).

3.3.1.1.3.5 Agitação

Este é um factor de particular importância no processo de transesterificação para facilitar a interacção entre as fases álcool e triglicéridos. Estas fases não são miscíveis e formam no início da reacção duas camadas líquidas no interior do reactor, pelo que a agitação é preponderante para a efectivação da reacção (Noureddini *et al.*, 1996).

3.3.1.1.4 Produtos da Transesterificação – Ésteres Metílicos e Glicerol

Os produtos resultantes de uma reacção de transesterificação são uma mistura de ésteres, glicerol, excesso de álcool, catalizador e pequenas concentrações de mono, di e triglicéridos (Ma e Hanna, 1999).

O glicerol inicia a sua separação no substrato da reacção, logo após o início da adição da mistura do álcool e do catalisador ao óleo. Este produto da transesterificação, é mais denso que os outros líquidos presentes no meio, pelo que de imediato se deposita formando uma fase na zona inferior do reactor onde ocorre a reacção (Norman, 1982). A insolubilidade do glicerol na fase dos ésteres metílicos provoca também a sua rápida separação (Van Gerpen, sem data). A presença de glicerol na fase do biodiesel encontra-se sob duas formas: dissolvido ou em suspensão no biodiesel designando-se por glicerol livre, e associado aos glicéridos que não completaram a reacção de transesterificação designando-se por glicerol ligado (Van Gerpen, sem data). De acordo com Plank e Lorbeer (1992), a presença de mono, di e triglicéridos no biodiesel, resultantes de reacções de transesterificação incompletas causam sérios problemas como, por exemplo, a formação de depósitos nos motores e nas tubagens. A presença destes compostos pode ser detectada por cromatografia gasosa capilar e dá também origem a valores elevados de resíduo carbonoso.

O metanol e os catalisadores alcalinos são muito solúveis na fase do glicerol pelo que a separação deste último arrasta também estes reagentes da reacção. Esta fase inferior é constituída aproximadamente por 50 % de glicerol, pelo excesso de metanol da reacção, por grande parte do catalizador e por sabões eventualmente formados no processo de transesterificação (Van Gerpen, sem data).

A fase superior do recipiente é constituída por ésteres metílicos, e por quantidades residuais de álcool, catalizador, glicerol e sabões que deverão ser removidos por processos sucessivos de lavagem com água e desidratação sob vácuo com a finalidade de eliminar ao

máximo a presença destes resíduos no biodiesel que têm um efeito negativo no desempenho deste biocombustível (Van Gerpen, sem data).

A lavagem e purificação do biodiesel são operações de extrema importância para a garantia da qualidade do biodiesel. Karaosmanoğlu *et al.* (1996) concluíram que a lavagem com água a 50° C do biodiesel, é o melhor método para obter uma purificação elevada (99%) e de alto rendimento (86%). A água quente é mais eficaz na lavagem e na remoção dos sabões e do glicerol dos ésteres do que a água fria (Canakci e Van Gerpen, 2001b). A água residual dispersa no biodiesel pode provocar a hidrólise deste biocombustível e o consequente aparecimento de FFA com o tempo, sendo imperativo efectuar a secagem ou a desidratação do biodiesel depois da fase das lavagens (Canakci e Van Gerpen, 2001b).

3.4 Biodiesel ou Ésteres Metílicos

3.4.1 Propriedades Físico-Químicas

O biodiesel quando utilizado em veículos, no seu estado puro ou em mistura, tem de cumprir as normas de qualidade estabelecidas pela EN 14214 do Comité Europeu de Normalização (CEN), em vigor em todos os Estados Membros da EU, para assegurar um desempenho óptimo dos motores.

O quadro nº 17 apresenta resumidamente os parâmetros físico-químicos e limites exigidos a um biodiesel composto por ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME) para que possa ser introduzido como combustível no sector dos transportes.

Quadro nº 17 – Norma Europeia EN14214:2004 – Requisitos aplicáveis na generalidade e métodos de análise

| PROPRIEDADE | Unidade | Limites | | Método de análise |
|---|--------------------|----------|------|----------------------------------|
| | | mín | máx | |
| Conteúdo em éster | % (m/m) | 96,5 | | EN 14103 |
| Densidade a 15 °C | kg/m ³ | 860 | 900 | EN ISO 3675 EN ISO 12185 |
| Viscosidade a 40 °C | mm ² /s | 3,5 | 5 | EN ISO 3104 |
| Ponto de inflamação | °C | 120 | - | EN ISO 3679 |
| Conteúdo em enxofre | mg/kg | - | 10 | prEN ISO 20846 prEN ISO 20884 |
| Resíduo carbonoso (em 10% do resíduo da destilação) | % (m/m) | - | 0,3 | EN ISO 10370 |
| Número de cetano | | 51 | | EN ISO 5165 |
| Teor em cinzas sulfatadas | % (m/m) | - | 0,02 | ISO 3987 |
| Teor em água | mg/kg | - | 500 | EN ISO 12937 |
| Contaminação total | mg/Kg | - | 24 | EN 12662 |
| Corrosão à lâmina de cobre (3 h a 50 °C) | taxa | Classe 1 | | EN ISO 2160 |
| Estabilidade à oxidação, 110 °C | hora | 6 | - | EN 14112 |
| Índice de acidez | mg KOH/g | | 0,5 | EN 14104 |
| Índice de iodo | g iodo/100 g | | 120 | EN 14111 |
| Éster metílico do ácido linolénico | % (m/m) | | 12 | EN 14103 |
| Ésteres metílicos poli-insaturados (≥ 4 duplas ligações) | % (m/m) | | 1 | --- |
| Teor em metanol | % (m/m) | | 0,2 | EN 14110 |
| Teor em monoglicéridos | % (m/m) | | 0,8 | EN 14105 |
| Teor em diglicéridos | % (m/m) | | 0,2 | EN 14105 |
| Teor em triglicéridos | % (m/m) | | 0,2 | EN 14105 |
| Glicerol livre | % (m/m) | | 0,02 | EN 14105 EN 14106 |
| Glicerol total | % (m/m) | | 0,25 | EN 14105 |
| Metais do grupo I (Na+K) | mg/kg | | 5 | EN 14108 EN 14109 |
| Metais do grupo II (Ca+Mg) | mg/kg | | 5 | prEN 14538 |
| Teor em fósforo | mg/kg | | 10 | EN 14107 |

3.4.2 Misturas de Biodiesel

O biodiesel pode ser utilizado na sua forma pura e é designado por B100 e pode ser misturado em qualquer concentração com gasóleo, sendo perfeitamente solúvel neste combustível fóssil. Estas misturas são designadas por Bxx, onde xx representa a percentagem de biodiesel puro presente na mistura (Van Gerpen, sem data). O impacto ambiental que provocam estas misturas é normalmente proporcional à fracção de biodiesel utilizada (Ta e Van Gerpen, 2002).

O B1 e B2 podem ser usados como aditivos lubrificantes, sendo de extrema importância para os combustíveis dessulfurizados que não apresentam propriedades lubrificantes (Tyson, 2004).



Figura nº 13 – Posto de abastecimento de combustível fóssil e biodiesel

Os motores tipo diesel que funcionam a gasóleo, podem ser abastecidos desde B1 até B20 ou mesmo com percentagens superiores, sem que seja necessário fazer alterações ao motor. O mesmo já não acontece para as formulações mais elevadas em biodiesel, como o B50 ou B100, que requerem algumas adaptações nos motores para funcionarem com o biodiesel nestas proporções (Tyson, 2004). Actualmente existem alguns modelos que já permitem a utilização directa de B100 e de misturas com grande percentagem de biodiesel mas é necessário ter em conta o modelo e o ano de fabrico para que a utilização de misturas elevadas não ponha em risco o funcionamento do motor.

Na Europa, a mistura mais comum nos transportes é a B5, limitada pela norma europeia EN 590 a que tem de obedecer o gasóleo, havendo já solicitações para o aumento generalizado da incorporação de biodiesel para 10 % (European Biodiesel Board, 2007). Porém, em frotas cativas e no sector do transporte colectivo são permitidas misturas B20 e B30.

O mesmo se passa com a legislação nacional que autoriza a disponibilização de biocombustíveis puros ou em concentração elevada em derivados de petróleo e de biocombustíveis misturados com derivados de petróleo em conformidade com as especificações técnicas aplicadas aos combustíveis para transportes (Decreto Lei nº62/2006), mas que obriga a um máximo de 5 % de biodiesel no gasóleo distribuído generalizadamente nas bombas de abastecimento.

3.4.3 Emissões de poluentes pelo Biodiesel

O uso de biodiesel puro ou misturado com diesel pode levar à redução das emissões de fumo e partículas, verificando-se também a diminuição dos hidrocarbonetos activos (HC) e monóxido de carbono (CO). Contudo, verifica-se que a produção de óxidos de azoto (NOx) pelo B100 ou Bxx é superior às emissões deste contaminante pelo gasóleo convencional (Engine Manufacturers Association, 2003; Anastopoulos *et al.*, 2001; Tyson, 2004). A figura nº 18 representa esse comportamento, notando-se a diminuição das emissões de CO, HC e partículas com o aumento da incorporação de biodiesel, e um ligeiro acréscimo na emissão de NOx, verificando-se o valor máximo desta emissão quando se utiliza o biodiesel no estado puro.

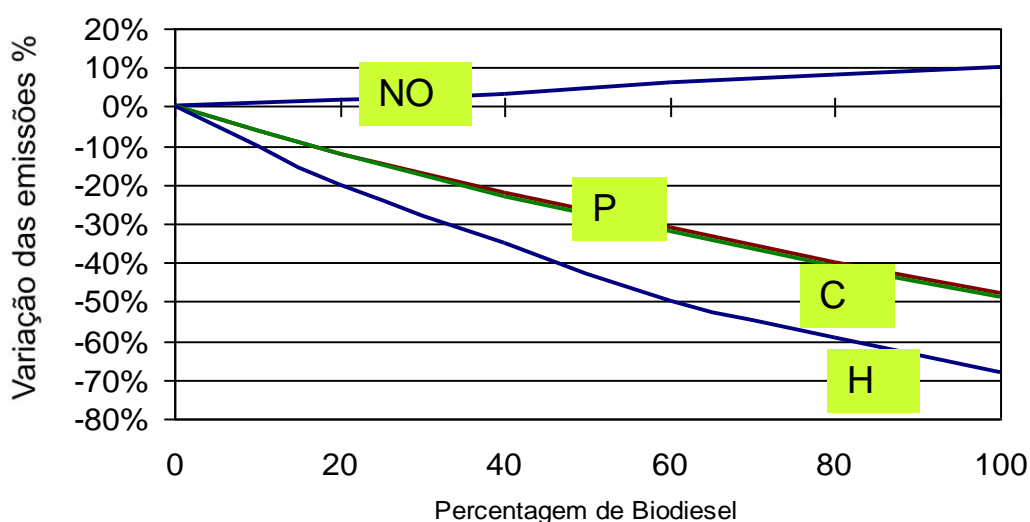


Figura nº 14 – Variação das emissões com a concentração de biodiesel na mistura (Tyson, 2004)

3.4.4 Conservação do Biodiesel

A conservação do biodiesel tem sido estudada por vários autores (Bondioli *et al.*, 1995; Mittelbach e Gangl, 2001; Leung *et al.*, 2006; Bondioli e Folegatti, 1996) que concluíram haver uma série de factores que podem condicionar a qualidade deste biocombustível durante a armazenagem. Bondioli *et al.* (1995) estudaram o efeito de vários factores que afectam o armazenamento de biodiesel de colza e verificaram que a temperatura e a exposição ao ar são dois importantes parâmetros que afectam a estabilidade do biodiesel e podem dar origem à sua degradação. Se o biodiesel for armazenado em ambientes de alta temperatura e exposto ao ar, a taxa de degradação será altamente incrementada. A degradação oxidativa, de acordo com Bondioli *et al.* (1995) pode ser influenciada pela temperatura, pela luz e pelas características do material onde se encontra armazenado o biodiesel. Não obstante, os óleos vegetais são constituídos naturalmente por quantidades variáveis de antioxidante, como o tocoferol, que bloqueia os fenómenos oxidativos, e poderão ser mantidos no biodiesel se este não for submetido a operações tecnológicas que eliminem estas substâncias antioxidantes (Mittelbach e Gangl, 2001). A presença do éster metílico do ácido oleico em altas concentrações, comparativamente com ésteres de ácidos gordos com maior grau de insaturação, também tornam o biodiesel mais estável (Bondioli e Folegatti, 1996) e com maior capacidade de resistir à oxidação, factores que são cruciais para a armazenagem do biodiesel durante largos períodos de tempo.

A presença de água no biodiesel também contribuirá para a sua degradação, mas o seu efeito é inferior ao da temperatura e exposição ao ar (Leung *et al.*, 2006). Contudo, é um dos factores mais negativos para a sua utilização nos motores, pelo perigo de corrosão e, em maior escala, pela possibilidade de originar separação de fases no depósito de combustível.

Um biodiesel que tenha na sua constituição um alto conteúdo de produtos intermédios da reacção de transesterificação como os monoglicéridos e diglicéridos, terá tendência para absorver mais água, ficando assim também sujeito aos efeitos negativos já referidos (Bondioli *et al.*, 1995).

4. Factores de produção a considerar na avaliação económica da indústria do biodiesel

Já foi referido que uma das vantagens da utilização de biodiesel é o aproveitamento das infra estruturas já existentes de distribuição de combustíveis fósseis e o consumo pelos

motores comuns, sem necessitarem de grandes adaptações quando abastecidos com misturas de biodiesel e gasóleo inferiores a 30 %. Assim sendo, o maior investimento neste sector, incide principalmente nos activos fixos, ou seja, na edificação do complexo industrial/equipamentos. A produção de biodiesel acarreta custos de produção, representados por custos fixos e custos variáveis. Os custos variáveis, de maior interesse para o presente trabalho, resumem-se à matéria-prima, aos produtos químicos reagentes (alcóol e catalizador), à energia consumida (vapor, electricidade, ar comprimido) e à água. Foi verificado por vários autores (Hass *et al.*, 2006; Enguídanos *et al.*, 2002) que independentemente do processo tecnológico adoptado, o custo mais elevado na produção de biodiesel é o da aquisição da matéria-prima. Este facto poderá ser atenuado, pela venda do glicerol gerado na produção de biodiesel sendo uma importante fonte de lucro que aumenta a competitividade do processo, ajudando assim a baixar os custos de produção (Enguídanos *et al.*, 2002). A escolha da matéria-prima a usar, por sua vez está dependente da quantidade disponível, do seu custo, da taxação por parte do Estado e do desempenho dessa matéria-prima como combustível (Hass *et al.*, 2006). O quadro nº 18 apresenta a comercialização de óleos vegetais em dois países e a preços diferentes.

Quadro nº 18 – Preços de óleos vegetais comercializados na Andaluzia e em Itália
(Oleo Semanal, 2007)

| Óleo | Andaluzia (Espanha) | Itália |
|--------------------------------------|---------------------|-------------|
| | €/ton | €/ton |
| Azeite virgem extra | 2554 a 2584 | 3250 a 3500 |
| Azeite lampante | 2494 | — |
| Azeite refinado | 2554 | 2650 a 2670 |
| Óleo bagaço azeitona bruto | 1142 | — |
| Óleo bagaço azeitona refinado | 1683 | 1660 a 1680 |
| Óleo de girassol bruto | 962 a 992 | — |
| Óleo de girassol refinado | 1090 a 1100 | 1160 |
| Óleo de soja bruto | 770 | — |
| Óleo de soja refinado | 845 | 940 a 950 |

A opção da tecnologia química a utilizar na produção de biodiesel está dependente da qualidade da matéria-prima (Hass *et al.*, 2006). As matérias-primas com um teor de FFA superior a 1% terão de ser sujeitas a um pré-tratamento de esterificação ácida e para isso será necessário realizar um investimento adicional em equipamento para esse efeito (Canakci e Van Gerpen, 2001b). Não obstante, as matérias-primas de elevado teor de FFA, como os óleos usados de cozinha, são resíduos de baixo custo, tornando-se viável o seu aproveitamento para produção de biodiesel.

A produção de biodiesel a partir das matérias-primas apresentadas no presente trabalho, requer o uso de dois tipos de catalizador, o ácido sulfúrico para a reacção de esterificação ácida e o hidróxido de sódio para a transesterificação alcalina e na presença de metanol, sendo este álcool o mais utilizado pelo seu baixo preço (Ma e Hanna, 1999; Lotero *et al.*, 2005).

Quadro nº 19 – Preços de reagentes no mercado português para a produção de biodiesel

| Reagentes | Preços (€/ton) |
|---|----------------|
| Metanol ^a | 300 |
| Metanol ^b | 480 |
| NaOH sólido ^b | 500 |
| H ₂ SO ₄ 98% ^b | 250 |

a: Euroresinas

b: Quimitecnia

Na produção de biodiesel de qualidade, a matéria-prima é sujeita a uma série de operações tecnológicas por processos de aquecimento, agitação, centrifugação, bombagem, lavagem com água e pressurização, que consomem energia. Estes custos variáveis conforme a tecnologia utilizada, poderão assumir valores diversos.

Quadro nº 20 – Características de produção em duas unidades de produção de biodiesel em Portugal (Ministério da Economia, 2007)

| Características da Produção | Empresa | |
|---------------------------------------|---|---------------------------------------|
| | Iberol | PrioFuels |
| Matérias -primas | Óleo de soja, colza, girassol, palma e óleos alimentares usados | Óleo de soja, colza, girassol e palma |
| Electricidade (kw)/hora | 420 | 300 |
| Vapor (kg)/hora | 4400 | 4500 |
| Ar comprimido (Nm ³)/hora | 150 | 70 |
| Capacidade instalada (ton/ano) | 120000 | 100000 |
| Produção (ton/ano) | 100000 | — |
| Tecnologia | Transesterificação | Transesterificação |

Estando estas variáveis devidamente optimizadas e ajustadas à realidade de determinada zona, estão reunidas as condições de definir o respectivo plano de investimento/financiamento, e a partir destes, o modelo de exploração que maximize a estrutura de capitais, podendo desta forma criar os vários cenários que melhor rendibilizem o modelo económico e financeiro nas várias ópticas pretendidas.

II – MATERIAL E MÉTODOS

1. Introdução

O trabalho experimental dividiu-se em 3 fases. Inicialmente procedeu-se à caracterização físico-química do azeite lampante e do óleo de bagaço de azeitona bruto nos parâmetros mais relevantes para a produção de biodiesel. Posteriormente, e para as duas amostras, avaliou-se o processo de transesterificação em condições experimentais variáveis de modo a seleccionar o processo mais adequado para a obtenção do rendimento máximo em ésteres metílicos. Finalmente, o processo de transesterificação seleccionado para ambas as matérias-primas foi testado num reaktor de maior capacidade, utilizando as condições óptimas, e o biodiesel resultante foi avaliado qualitativamente de acordo com a norma europeia EN 14214.

2. Matéria-prima

Os óleos utilizados e testados tiveram como proveniência o sector oleícola. O azeite lampante, extraído por centrifugação em duas fases, foi obtido num lagar do concelho de Vila Flor (Trás-os-Montes). O óleo de bagaço de azeitona bruto foi obtido através da empresa SODUOL – Sociedade Duriense de Óleos.

3. Caracterização físico-química do azeite lampante e do óleo de bagaço de azeitona bruto

3.1 Preparação das amostras

Dado que as amostras a analisar não devem conter água ou sedimentos, foram previamente preparadas de acordo com a norma ISO 661. Assim, adicionou-se num erlenmeyer a amostra e sulfato de sódio anidro na proporção de 1-2 g por 10 g de amostra, e homogeneizou-se. De seguida, colocou-se o erlenmeyer contendo a amostra numa estufa a 50 °C durante 1 hora. Após este tempo, a amostra foi homogeneizada, tendo-se procedido à sua filtração, utilizando papel para filtração rápida com 8 a 11 µm de abertura de poros.

Todos os parâmetros analisados, foram efectuados nas amostras tratadas, com excepção da determinação do teor de humidade que foi realizada na amostra tal e qual.

3.2 Determinação do Índice de Acidez e da Acidez

O Índice de Acidez e a Acidez foram determinados segundo a NP-903 para gorduras e óleos. Entende-se por índice de acidez a massa de hidróxido de potássio, expressa em miligramas, necessária para neutralizar os ácidos gordos livres contidos num grama de gordura ou óleo. Entende-se por Acidez a percentagem de ácidos gordos livres contidos numa gordura ou óleo.

O método consiste na neutralização, por intermédio de solução alcalina titulada, dos ácidos gordos livres de uma toma de óleo dissolvida numa mistura em volumes iguais de etanol e éter etílico neutralizada com solução 0,1 N de hidróxido de potássio e utilizando solução alcoólica de fenolftaleína com indicador.

3.3 Determinação do Índice de Peróxido

O índice de peróxido foi determinado por titulação de acordo com o método 965.33 descrito no “Official Methods of Analysis of the AOAC” (Firestone, 1990).

Entende-se por índice de peróxido a quantidade de substâncias oxidantes (peróxidos) presentes no óleo, expressa em miliequivalentes de peróxido por quilo de amostra, capazes de oxidar uma solução de iodeto de potássio.

O método consiste no tratamento da amostra, dissolvida em ácido acético e clorofórmio, com uma solução de iodeto de potássio, titulando-se o iodo libertado com uma solução padrão de tiosulfato de sódio.

3.4 Determinação do Índice de Saponificação

O índice de saponificação foi determinado por titulação de acordo com o método 920.160 descrito no “Official Methods of Analysis of the AOAC” (Firestone, 1990).

Entende-se por índice de saponificação a massa de hidróxido de potássio, expressa em miligramas, necessária para saponificar os ácidos gordos e glicéridos contidos num grama de amostra de óleo.

O método consiste em destilar a amostra dissolvida com solução alcoólica de KOH até ocorrer a saponificação completa, titulando-se de seguida com HCl.

3.5 Determinação do Índice de Iodo

O índice de iodo foi determinado segundo o método de Kaufmann e permite estabelecer o grau de insaturação do óleo (Bailer *et al.*, 1994).

Entende-se por índice de iodo a quantidade de halogéneo, expressa em gramas de iodo, que reage com 100 g de óleo.

O método consiste em promover a reacção entre o óleo e uma solução de halogéneo, em geral bromo, no escuro e durante um determinado intervalo de tempo à temperatura ambiente. O excesso de halogéneo vai depois oxidar uma solução de iodeto convertendo-o em iodo livre, cuja quantidade é posteriormente determinada por titulação com uma solução de tiosulfato de sódio.

3.6 Avaliação da estabilidade à oxidação

A estabilidade à oxidação de uma amostra foi determinada avaliando o valor do período de indução num ensaio de oxidação acelerada realizado a 110 °C, segundo a norma europeia NF EN 14112. Entende-se por período de indução o intervalo de tempo, em horas, que decorre entre o início da medição e o momento em que se começam a formar rapidamente produtos de oxidação.

3.7 Determinação da Matéria em suspensão

A matéria em suspensão foi determinada com base na norma europeia EN 12662, adaptada para amostras de óleos vegetais, ou seja, utilizando um peso de amostra e um tipo de filtro diferente. Através deste método determina-se a quantidade de substâncias não dissolvidas no óleo, sendo expressa em fracção mássica (mg/kg). Uma toma de 50 g de amostra é filtrada sob vácuo com filtro GFC. O filtro e o resíduo são lavados, secos em estufa e pesados. A matéria em suspensão é calculada pela diferença de peso do filtro antes e depois da filtração.

3.8 Determinação do Teor de Humidade

O teor de humidade das amostras foi determinado pelo método da destilação de acordo com a norma ASTM D95.

3.9 Caracterização dos óleos em termos da composição em ácidos gordos

A avaliação qualitativa e/ou quantitativa de um óleo em termos de ácidos gordos foi feita por análise cromatográfica após derivatização da amostra. Este processo encontra-se descrito na norma EN ISO 5509 e inclui a saponificação dos glicéridos com hidróxido de sódio em metanol

seguida de conversão dos sabões em ésteres metílicos por reacção com um complexo de trifluoreto de boro/metanol. Os ésteres metílicos foram depois identificados e quantificados por cromatografia gasosa segundo a norma ISO 5508.

Entende-se por teor em ésteres metílicos a quantidade total, expressa em percentagem em peso, de vários compostos éster derivados de ácidos gordos, com cadeias usualmente entre C_{14} e C_{24} .

As condições de análise cromatográfica foram as seguintes:

Coluna – Supelcowax 10 (diâmetro interno: 0,32 mm; comprimento: 30 m; espessura do filme: 0,25 μ m)

Temperatura inicial da coluna – 170 °C (durante 10 min)

Taxa de aquecimento da coluna – 3 °C/min

Temperatura final da coluna – 225 °C (durante 4 min)

Temperatura do injector – 200 °C

Temperatura do detector – 250 °C

Gás de arraste: Hélio

Volume injectado: 0,1 μ L

Padrão interno: Ester metílico de ácido heptadecanóico ($C_{17:0}$)

4. Processo de Transesterificação

4.1 Descrição

Os ensaios para determinação do rendimento máximo em biodiesel a partir do azeite lampante e do óleo de bagaço de azeitona bruto seguiram as seguintes metodologias: 1) transesterificação alcalina, 2) optimização da esterificação ácida e 3) associação sequencial da esterificação ácida e transesterificação alcalina.

4.1.1 Transesterificação Alcalina

As condições experimentais ensaiadas nesta reacção foram semelhantes às usadas para a maioria das transesterificações alcalinas referidas por vários autores (Freedman *et al.*, 1984; Noureddini e Zhu, 1997; Zhan *et al.*, 2003; Oliveira *et al.*, 2004) efectuadas com óleos vegetais e animais, embora não se tenha encontrado bibliografia referindo este tipo de reacção a partir do azeite lampante e/ou do óleo de bagaço de azeitona bruto.

4.1.1.1 Condições experimentais

Neste ensaio, realizado em duplicado, introduziu-se num frasco erlenmeyer 200 g de amostra (azeite lampante ou óleo de bagaço de azeitona), metanol na razão molar álcool: óleo de 6:1 e NaOH como catalizador, na quantidade de 1 % em relação à amostra pesada, acrescida do

valor necessário à neutralização dos ácidos livres. Como as amostras apresentavam um índice de acidez superior a 2,0 mg KOH/g, o catalisador adicionado à reacção foi superior a 1 %. O metanol e o NaOH, antes de se adicionarem à amostra, foram misturados a 40 °C⁹. A transesterificação ocorreu à temperatura de 55 °C, durante 24 horas de reacção, numa incubadora orbital Environ-Shaker com sistema de agitação accionado para 150 rpm. Ao fim de 4 e 24 horas recolheram-se as amostras, que foram centrifugadas para separação das fases, correspondendo a fase superior aos ésteres metílicos e a inferior ao glicerol. A fase superior foi guardada para posterior purificação e análise do teor de ésteres metílicos.

4.1.1.2 Purificação da fase dos ésteres metílicos

Este tratamento consiste na lavagem com água, a 55 °C, da fase de ésteres das amostras, seguida de decantação e por fim secagem em evaporador rotativo¹⁰ da amostra decantada, para se eliminar possíveis resíduos de água ou metanol.

A lavagem consiste em adicionar à amostra aquecida a 55 °C, água destilada na proporção de 20 ml para 1 kg de óleo sendo agitada durante 10 minutos. De seguida, coloca-se esta mistura numa ampola de decantação até se dar a separação completa, separando-se os ésteres metílicos (fase superior) da fase aquosa contendo os resíduos de metanol e outros reagentes (fase inferior). A fase superior separada, é novamente lavada e decantada numa ampola conforme referido no passo anterior (Institut Français du Pétrole, 1990).

4.1.1.3 Análise cromatográfica dos ésteres metílicos

Pesaram-se 25 mg da amostra purificada de ésteres metílicos, aos quais se adicionaram 200 µl de padrão interno (5 mg/mL) e 1,8 ml de heptano. Esta preparação foi analisada por cromatografia, nas condições descritas em 3.10. A quantidade injectada no cromatógrafo foi de 0,1 µL.

4.1.2 Optimização da Esterificação Ácida

Neste ensaio, e de acordo com Canakci e Van Gerpen (2001a) pretendeu-se converter os ácidos gordos livres presentes na amostra de elevada acidez em ésteres metílicos de ácidos gordos, através de uma esterificação ácida. Para se prosseguir com a transesterificação alcalina, a percentagem de ácidos gordos livres no substrato da catálise ácida não deve exceder 1. Numa

⁹ O metanol é aquecido à temperatura de 40 °C, a partir da qual se adiciona o NaOH que se dissolve no álcool sob agitação.

¹⁰ Este tratamento ocorre à temperatura de 40 °C, durante 20 minutos e à pressão de 70mPa

perspectiva industrial, para alcançar este limite, deverão ser escolhidas as melhores condições experimentais que impliquem os menores custos de transformação.

4.1.2.1 Condições experimentais

Na ausência de bibliografia sobre a reacção de esterificação ácida a partir de azeite lampante e óleo de bagaço de azeitona, tomaram-se como valores de referência os dados experimentais utilizados em reacções semelhantes com óleos vegetais de elevada acidez, realizadas anteriormente no Departamento de Energias Renováveis do INETI. Neste ensaio, avaliou-se o efeito da concentração do catalisador H_2SO_4 , o efeito da razão molar metanol:FFA e o efeito do tempo da reacção através da Metodologia das Superfícies de Resposta. De referir que a concentração de catalisador utilizado na esterificação ácida é determinada em percentagem dos FFA presentes nas amostras de azeite lampante e de óleo de bagaço de azeitona bruto.

4.1.2.1.1 Delineamento experimental

A Metodologia das Superfícies de Resposta é um conjunto de técnicas estatísticas e matemáticas utilizadas na modelação e análise de problemas em que a resposta de interesse é influenciada por vários factores. Através deste método, determinam-se as condições operacionais óptimas para o sistema e a região do espaço onde estas condições são satisfeitas (Dias, 2004). Das várias matrizes utilizadas na Metodologia das Superfícies de Resposta, determinou-se a escolha da Matriz Central Composite, também designada por CCD (Central Composite Design) para optimização das condições experimentais da esterificação ácida.

De acordo com Miller e Ashton (1960) citados por Bofinger e Wheeler (1973), a CCD permite estabelecer efectivamente as relações entre os factores determinantes seleccionados, através de um número reduzido de experiências. Esta matriz contém desenhos factoriais ou desenhos factoriais fraccionados com pontos centrais e pode ser aumentada ou expandida por um grupo designado pontos estrela (NIST/SEMATECH, 2007).

Para Barker (1985), num desenho factorial expandido de 3 factores a dois níveis, haverá 8 pontos factoriais, 6 pontos estrela, sendo 15 o nº total de pontos ou ensaios incluindo o ponto central. Os pontos factoriais estão codificados pelos limites -1 e +1 para cada factor (Piggott, 1986). Os pontos estrela são os níveis ou limites extremos e a distância ao ponto central é -1,682 e +1,682. Barker (1985) refere também a importância de repetir 3 a 5 vezes o ponto central, permitindo assim estabelecer os erros experimentais associados ao sistema em estudo.

Na construção da matriz para optimização da esterificação ácida, foram identificados os factores ou variáveis independentes e as respostas em análise ou variáveis dependentes. Os factores já referidos foram a concentração do catalisador H_2SO_4 , a razão molar álcool:FFA e o tempo de reacção. A resposta em análise foi a acidez. De acordo com Barker (1985) a matriz CCD só deve ser utilizada quando houver informação suficiente que nos indique que os níveis escolhidos conduzem a resultados credíveis. Desta forma, procedeu-se à escolha dos níveis dos factores com base em trabalhos experimentais já executados no Departamento de Energias Renováveis para óleos usados. Os níveis ou limites destes parâmetros podem variar de acordo com os valores indicados no quadro nº 21 abaixo representado.

Quadro nº 21 – Parâmetros estudados no desenho factorial CCD para optimização das concentrações de catalizador e de álcool e do tempo de reacção na esterificação ácida do azeite lampante e do óleo de bagaço de azeitona bruto

| Factor | Nível | | | | |
|--|--------|------|------|------|---------|
| | -1,682 | -1 | 0 | + 1 | + 1,682 |
| H₂SO₄ (%) | 10 | 18,1 | 30 | 38,1 | 50 |
| Razão molar álcool/FFA | 15:1 | 21:1 | 30:1 | 39:1 | 45:1 |
| Tempo de reacção (minutos) | 15 | 36,6 | 67,5 | 98,7 | 120 |

O quadro nº 22 apresenta os ensaios realizados através da matriz CCD para optimização do catalizador, do álcool e do tempo de reacção na esterificação ácida do azeite lampante e do óleo de bagaço de azeitona, apresentando-se os níveis codificados. A matriz CCD é composta por um desenho factorial 2^3 , de 8 pontos factoriais e 2 níveis (-1 e +1), o qual foi expandido até aos 6 pontos estrela e 2 níveis (-1.682 e +1.682). Efectuaram-se também 3 réplicas do ponto médio.

Quadro nº 22 – Matriz CCD codificada utilizada nos ensaios da esterificação ácida

| Ensaio | H ₂ SO ₄ | Razão Molar Alcól/FFA | Tempo |
|--------|--------------------------------|-----------------------|--------|
| 1 | -1 | -1 | -1 |
| 2 | +1 | -1 | -1 |
| 3 | -1 | +1 | -1 |
| 4 | +1 | +1 | -1 |
| 5 | -1 | -1 | +1 |
| 6 | +1 | -1 | +1 |
| 7 | -1 | +1 | +1 |
| 8 | +1 | +1 | +1 |
| 9 | -1,682 | 0 | 0 |
| 10 | +1,682 | 0 | 0 |
| 11 | 0 | -1,682 | 0 |
| 12 | 0 | +1,682 | 0 |
| 13 | 0 | 0 | -1,682 |
| 14 | 0 | 0 | +1,682 |
| 15 | 0 | 0 | 0 |
| 16 | 0 | 0 | 0 |
| 17 | 0 | 0 | 0 |

Terminado o tempo de reacção de esterificação ácida de cada ensaio, as amostras foram centrifugadas durante dez minutos, à temperatura de 30°C e à velocidade de 7.000 rpm. Procedeu-se de seguida à separação da fase superior do sistema composta por ácido sulfúrico, impurezas e metanol que não reagiu, da fase inferior constituída pela amostra esterificada. A fase inferior centrifugada e esterificada foi analisada determinando-se a variável resposta (acidez) que será sujeita a análise estatística a partir do modelo de desenho factorial.

Os efeitos e interacções com influência na reacção de esterificação ácida serão determinados e a importância destes será verificada por análise de variância.

Determinaram-se os coeficientes da equação polinomial de 2ª ordem que descrevem o sistema em estudo e através do teste de F da variância e da determinação do coeficiente de regressão múltipla R avaliou-se o ajuste do modelo. As equações polinomiais, em função das variáveis definidas (concentração do catalisador H₂SO₄, a razão molar alcól:FFA e o tempo de reacção) são representações tridimensionais de superfícies de resposta em que se avalia a variação da resposta do sistema com a variação de dois dos factores mantendo os restantes num valor constante.

4.1.3 Associação sequencial da esterificação ácida e transesterificação alcalina

Através da Metodologia das Superfícies de Resposta, determinaram-se as condições experimentais óptimas da esterificação ácida que permitiram diminuir a percentagem de ácidos

gordos livres nas amostras, a partir das quais se efectuará a transesterificação alcalina pelo mesmo método descrito em 4.1.1.

4.1.3.1 Esterificação ácida

A partir dos factores experimentais óptimos seleccionados em 4.1.2.1.1, ensaiou-se uma nova reacção de transesterificação ácida com 150 g de amostra. No fim desta reacção, centrifugou-se a amostra de forma a separar a fase do catalizador, da fase constituída pela amostra esterificada e determinou-se a acidez desta fase.

4.1.3.2 Transesterificação alcalina

A transesterificação alcalina foi efectuada após a acidez ter baixado para valores inferiores a 1%, depois da esterificação ácida. A amostra resultante desta reacção, já centrifugada e na quantidade de 130 g, foi adicionada a uma mistura de metanol e NaOH, previamente dissolvidos. Estes reagentes ficaram submetidos à temperatura de 55 °C, sob agitação de 150 r.p.m. durante 4 horas. Ao fim de 30, 60 e 180 minutos de reacção, foram recolhidas amostras de 750 µL para eppendorfs às quais se adicionou 750 µL de água destilada para paragem da reacção. Estes eppendorfs depois de agitados energicamente, foram centrifugados durante 8 minutos a 13000 r.p.m.. A fase superior líquida centrifugada foi retirada com uma micropipeta, sendo pesada na quantidade de 150 mg para um vial, ao qual se adicionaram 3 ml de padrão interno (10 mg/mL) para análise cromatográfica de acordo com a norma NF EN 14103, para determinação do teor em ésteres metílicos. A amostra no final da reacção foi purificada, conforme metodologia referida em 4.1.1.2, e também analisada por cromatografia para determinação do teor em ésteres metílicos.

5. Transesterificação em reactor

Os procedimentos realizados para o processo em reactor foram uma repetição em maior escala das metodologias ensaiadas e optimizadas em 4.1.3. As reacções foram ensaiadas com 2,5 kilogramas de amostra, num reactor Biolafitte de 5 litros de capacidade. Procedeu-se à realização sequencial da esterificação ácida e da transesterificação alcalina.

A esterificação ácida realizou-se à temperatura de 60 °C submetida à agitação de 300 rpm e nas condições de concentração do H₂SO₄, quantidade de metanol e tempo de reacção

estabelecidas, como já referido, pelo método das superfícies de resposta. No final da reacção de esterificação as amostras foram centrifugadas determinando-se de seguida a acidez do meio.

Verificando-se a diminuição da acidez, efectuou-se no mesmo reactor, à temperatura de 55 °C e agitação de 300 rpm, a transesterificação básica, utilizando-se a mesma proporção de reagentes referidos em 4.1.3.2. e durante 2 horas. Terminada a reacção, procedeu-se à purificação da fase dos ésteres metílicos e posterior secagem em evaporador rotativo conforme já referido em 4.1.1.2.

6. Avaliação da qualidade do Biodiesel

A qualidade do biodiesel obtido foi aferida de acordo com os parâmetros e limites exigidos pela Norma EN 14214. As amostras foram analisadas nos parâmetros descritos no quadro nº 23.

Quadro nº 23 – Parâmetros analisados para determinação da qualidade do biodiesel

| Parâmetro | Método |
|--|-------------------|
| Teor de Ésteres Metílicos | EN 14103 |
| Estabilidade à Oxidação | EN 14112 |
| Índice de Acidez | EN 14104 / NP 903 |
| Índice de Iodo | EN 14111 |
| Contaminação total | EN 12662 |
| Teor de Monoglicéridos | EN 14105 |
| Teor de Diglicéridos | EN 14105 |
| Teor de Triglicéridos | EN 14105 |
| Teor de Éster Metílico do ácido linolénico | EN 14103 |
| Teor de Glicerol livre | EN 14105 |
| Teor de Glicerol total | EN 14105 |
| Teor de Água | EN ISO 12937 |
| Teor de Metanol | EN 14110 |
| Teor de fósforo | ASTM-D3231 |
| Massa volúmica a 15 °C (método do areómetro)* | EN ISO 3675 |
| Viscosidade a 40 °C* | EN ISO 3104 |
| Ponto de inflamação* | EN ISO 3679 |
| Resíduo carbonoso (nos 10 % de resíduo de destilação)* | NP EN ISO 10370 |
| Índice de cetano (ensaio em motor)* | EN ISO 5165 |
| Teor de cinzas sulfatadas* | ASTM D 874 |
| Corrosão da lâmina de cobre (3 h a 50 °C)* | EN ISO 2160 |
| Temperatura limite de filtrabilidade* | EN 116 |

*Análises efectuadas no Laboratório de Caracterização de Combustíveis do Departamento de Engenharia Energética e Controlo Ambiental - INETI

6.1 Determinação dos ésteres metílicos e éster metílico do ácido linolénico

A percentagem de ésteres metílicos de ácidos gordos presentes na amostra foi determinada pela EN 14103. Esta norma também permite determinar o conteúdo de ésteres metílicos do ácido linolénico. As condições da cromatografia gasosa encontram-se descritas no parágrafo 4.1.3.2.

6.2 Determinação da Estabilidade à oxidação

Procedeu-se de acordo com o método descrito em 3.6.

6.3 Determinação do Índice de Acidez

Procedeu-se de acordo com o método descrito em 3.2.

6.4 Determinação do Índice de Iodo

O Índice de Iodo foi determinado titrimetricamente segundo a norma europeia EN 14111 e que é muito idêntico ao método descrito em 3.5 para óleos e gorduras.

O método consiste em promover a reacção entre o biodiesel e uma solução de halógeno, no escuro e durante um determinado intervalo de tempo à temperatura ambiente. O excesso de halógeno vai depois oxidar uma solução de iodeto convertendo-o em iodo livre cuja quantidade é posteriormente determinada por titulação com uma solução de tiosulfato de sódio.

6.5 Determinação da Contaminação Total

A contaminação foi determinada com base na norma europeia EN 12662. Através deste método determina-se a quantidade de substâncias não dissolvidas no biodiesel, sendo expressa em fracção mássica (mg/kg). Uma toma de 250 g de amostra é filtrada sob vácuo com filtro de nitrato de celulose de 0,8 μm . O filtro e o resíduo são lavados, com n-hexano secos em estufa e pesados. A matéria em suspensão é calculada pela diferença de peso do filtro antes e depois da filtração.

6.6 Determinação de Mono, Di e Triglicéridos, Glicerol livre e Glicerol total

Procedeu-se à análise destes componentes por cromatografia gasosa segundo a norma EN 14105.

Entende-se por teor de glicerol, livre e total, e em mono, di e triglicéridos a quantidade de cada um destes tipos de compostos, expressa em percentagem de peso, presente no biodiesel.

Para possibilitar a análise cromatográfica, em coluna capilar, o glicerol e os glicéridos presentes na amostra são previamente transformados, em presença de piridina e MSTFA (N-metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida), em derivados silanizados mais voláteis.

As condições de análise cromatográfica foram as seguintes:

Coluna - SOBTM -1 TG (comprimento = 15 m; diâmetro interno = 0,53 mm; espessura de filme = 0,1 µm)

Temperatura inicial da coluna – 50 °C (durante 1 min)

Taxa de aquecimento da coluna – 15 °C/min

Temperatura da coluna – 180 °C

Taxa de aquecimento da coluna – 7 °C/min

Temperatura da coluna – 230 °C (durante 1 min)

Taxa de aquecimento da coluna – 10 °C

Temperatura da coluna – 320 °C (durante 10 min)

Temperatura do injectador – 300 °C

Temperatura do detector – 322 °C

Gás de arraste: Hélio

Volume injectado: 0,1 µL

Padrão interno para o glicerol; 50 mg de 1,2,4-butanotriol misturado em piridina para um volume final de 50 ml

Padrão interno dos glicéridos: 80 mg de tricaprina (1,2,3 – tricaproilglicerol) em piridina para um volume final de 10 mL

O teor de glicerol total é calculado pela soma do glicerol livre e do glicerol ligado contido nos mono, di e triglicéridos.

6.7 Determinação do Teor de água

Procedeu-se à determinação do teor em água segundo a norma europeia EN ISO 12937 em que se realiza o doseamento por uma reacção de Karl Fischer.

O teor em água representa a quantidade de água expressa em mg, presente numa toma de um kilograma de biodiesel.

O método consiste na injeção da amostra que sob agitação se deve apresentar visivelmente límpida e sem gotas de água ou partículas em suspensão, no recipiente de titulação de um aparelho de Karl Fischer coulométrico. Neste tipo de aparelho, o iodo necessário à reacção de Karl Fischer é gerado coulometricamente no ânodo. Após titulação de toda a água presente na amostra, a libertação do iodo em excesso é detectada por um detector electrométrico terminando a titulação. De acordo com a estequiometria da reacção, 1 mole de iodo reage com 1 mole de água sendo, portanto, a quantidade de água na amostra, pela Lei de Faraday, proporcional à corrente total integrada.

6.8 Determinação do Teor em Metanol

Procedeu-se à análise deste parâmetro por cromatografia gasosa após volatilização do metanol, segundo a norma europeia NF EN 14110.

O teor em metanol é a quantidade deste composto expressa em % de peso, presente no biodiesel.

O método consiste no aquecimento a 80 °C da amostra num vial hermeticamente selado, para permitir a passagem do metanol para a fase gasosa. Quando se atinge o equilíbrio, uma parte definida dessa fase gasosa é injectada num cromatógrafo gasoso onde o metanol é detectado com um detector de ionização de chama. O metanol é normalmente, o único pico no cromatograma e o seu teor é avaliado face a uma calibração interna com soluções de metanol contendo um padrão interno (2-propanol) adicionado às soluções de calibração e às amostras antes do seu aquecimento.

As condições de análise cromatográfica foram as seguintes:

Coluna de enchimento – Carbopack 80-120 BDA, 1% trimesil acid + 4 % CW 20 M; 2 x 1/8'

Detector de ionização á chama

Temperatura da coluna – 110 °C

Temperatura do injector – 150 °C

Temperatura do detector – 200 °C

Gás de arraste: Hélio

Volume injectado: 500 µL

Padrão interno: propanol com grau de pureza a 99,5 %

6.9 Determinação do Teor em Fósforo

O teor de fósforo foi determinado colorimetricamente após calcinação da amostra segundo o método ASTM D 3231-99.

Entende-se por teor em fósforo, a massa de fósforo, expressa em miligramas, presente em um kilograma de amostra de biodiesel.

O fósforo na amostra encontra-se habitualmente na forma de fosfato, ligado a espécies inorgânicas e orgânicas, tornando-se necessário libertá-lo para que possa ser correctamente doseado. Por esta razão, a matéria orgânica presente na amostra é calcinada na presença de óxido de zinco, sendo o resíduo obtido posteriormente dissolvido em ácido sulfúrico. O ortofosfato libertado reage então com molibdato de amónio para formar ácido molibdofosfórico que em presença de um agente redutor (hidrazina) origina um composto de fósforo e molibdénio de cor azul. A concentração de fósforo é determinado por medição da absorvância a 820 nm e calculada através de uma recta de calibração preparada com soluções de fósforo.

6.10 Determinação da Massa Volúmica a 15 °C

A massa volúmica foi determinada pela norma europeia EN ISO 3675.

6.11 Determinação da Viscosidade a 40 °C

A viscosidade a 40 °C foi determinada pela norma europeia EN ISO 3104. A viscosidade é a medida da resistência de um fluido ao escoamento.

6.12 Determinação do Ponto de Inflamação

Esta característica foi determinada segundo a norma europeia EN ISO 3679. O ponto de inflamação é a menor temperatura, corrigida para uma pressão barométrica de 101,3 KPa, à qual a aplicação de uma chama causa ignição da amostra com propagação através de toda a superfície do líquido.

6.13 Determinação do Resíduo Carbonoso

O resíduo carbonoso foi determinado pela NP EN ISO 10370. Esta característica mede a quantidade de carbono residual que se forma depois da combustão do biodiesel.

6.14 Determinação do Índice de Cetano

O índice de cetano avalia a facilidade de auto-ignição por compressão, determinando a demora na ignição do combustível, em condições de compressão e de injeção pré-estabelecidas. Esta característica não foi determinada neste trabalho, mas a sua avaliação de acordo com a norma EN 14214 é efectuada pela norma EN ISO 5165.

6.15 Determinação do Teor de Cinzas Sulfatadas

O teor das cinzas sulfatadas foi determinado pelo método ASTM D-874. Este teste determina a quantidade de cinzas minerais que se formam depois do combustível ser incinerado.

6.16 Determinação da Corrosão na Lâmina de Cobre

Esta característica foi determinada de acordo com a norma europeia EN ISO 2160. A corrosão na lâmina de cobre é a medida que indica a tendência de um combustível a causar corrosão.

6.17 Determinação da Temperatura Limite de Filtrabilidade

Esta característica foi determinada de acordo com a norma europeia EN 116. A temperatura limite de filtrabilidade mede a temperatura mínima a partir da qual ocorrerá obstrução do filtro do combustível devido à sua cristalização.

III – RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Caracterização das amostras

Como foi referido no capítulo de introdução ao tema, neste trabalho foi estudada a viabilidade de utilização de azeite lampante e do óleo de bagaço de azeitona como matérias-primas para a produção de biodiesel, em alternativa à sua utilização na cadeia alimentar.

Com esse objectivo, a primeira abordagem consistiu na caracterização do azeite lampante e do óleo de bagaço de azeitona bruto nos parâmetros que mais influenciam a produção de biodiesel, no que se refere às matérias-primas, independentemente do processo utilizado (Quadro nº 24). Foi também determinado o perfil dos ácidos gordos das duas amostras (Quadro nº 25) para avaliação da sua adequabilidade à produção de biodiesel, embora, atendendo à origem de ambas as matérias-primas, não fosse previsível uma composição que as excluísse como apropriadas ao fim em vista.

Quadro nº 24 – Resultados dos parâmetros que mais influenciam a produção de biodiesel a partir de azeite lampante e óleo de bagaço de azeitona bruto

| Propriedades | | Azeite lampante | Óleo bagaço azeitona bruto |
|-------------------------|------------------------|----------------------|----------------------------|
| | | Valores determinados | Valores determinados |
| Parâmetro | Unidades | | |
| Índice de acidez | mg KOH/g | 7,27 | 22,33 |
| Acidez | % (ácido oleico) | 3,65 | 11,22 |
| Índice de peróxidos | meq peróxido/kg | 12,14 | 54,03 |
| Índice de saponificação | mg KOH/g | 190,44 | 191,6 |
| Índice de Iodo | gI ₂ /100 g | 77,54 | 84,55 |
| Estabilidade à oxidação | Hora | 14,86 | 1,28 |
| Matéria em suspensão | mg/kg | 660,0 | 238,9 |
| Conteúdo em água | % | 0 | 1,3 |

1.1 Parâmetros de influência na produção de biodiesel

1.1.1 Acidez e Índice de Acidez

A determinação da acidez por si só, já indica que o azeite é lampante apresentando um teor de acidez muito elevado (3,65 %) e não recomendável para consumo. O óleo de bagaço de azeitona também apresenta um teor de acidez muito elevado (11,22 %), provavelmente pelo facto de ter sido extraído dum bagaço de azeitona num estado avançado de fermentação.

Tendo em conta os trabalhos experimentais efectuados por vários autores (Freedman e Pryde, 1982; Canakci e Van Gerpen, 2001a; Canakci e Van Gerpen, 2001b), verifica-se que o

índice de acidez das duas amostras em estudo é superior ao valor usualmente considerado como adequado para a produção de biodiesel por catálise básica (2,0 mg KOH/g). Nos casos em que a acidez das amostras é mais elevada do que 2,0 mg KOH/g, para permitir um bom rendimento reaccional na produção deste biocombustível, é aconselhável efectuar uma esterificação ácida prévia do azeite lampante e do óleo de bagaço de azeitona bruto. A determinação do valor da acidez das duas amostras também é um parâmetro que se torna necessário para o cálculo da quantidade de catalizador que neutraliza os FFA destas amostras nas reacções de esterificação básica.

1.1.2 Índice de Peróxidos

O índice de peróxidos determinado, não se apresenta muito alto para um azeite de baixa qualidade como é o azeite lampante (12,14 meq/kg). Este facto, pode ser devido ao azeite já se encontrar numa fase avançada de oxidação em que os hidroperóxidos já se decompuseram em substâncias voláteis que afectam o gosto do azeite (Harwood e Aparício, 2000), diminuindo a sua concentração na amostra. Esta suposição poderia ser confirmada através da leitura da absorvância no ultra violeta, a um comprimento de onda de 270 nm. Pelo contrário, o óleo de bagaço de azeitona bruto apresenta uma quantidade muito elevada de produtos iniciais de oxidação (54,03 meq/kg), indicando que este produto estaria provavelmente em condições de qualidade mais desfavoráveis do que o azeite lampante.

1.1.3 Índice de Saponificação

Os índices de saponificação determinados para as duas amostras são valores muito semelhantes (190,44 mg KOH/g para o azeite lampante e 191,6 mg KOH/g para o óleo de bagaço de azeitona bruto).

Este parâmetro permite, de forma empírica, calcular o peso molecular médio de cada uma das amostras, que varia em sentido contrário ao aumento do respectivo índice de saponificação (Encinar *et al.*, 2005).

O cálculo do peso molecular é de extrema importância para a avaliação da massa de álcool a utilizar nas reacções de transesterificação para produção de biodiesel.

1.1.4 Índice de Iodo

Os valores característicos deste parâmetro para as várias categorias de azeite e óleo de bagaço de azeitona, situam-se entre 75 a 90 gI₂/100 g (Vicente *et al.*, 1997), verificando-se que as duas amostras analisadas neste trabalho apresentam valores dentro destes limites (77,54 gI₂/100 g para o azeite lampante e 84,55 gI₂/100 g para o óleo de bagaço de azeitona bruto). Estes valores, bem inferiores ao limite de 120 g I₂/100 g permitido para o biodiesel, mostram que estas duas matérias-primas são adequadas à sua produção, no que respeita a este parâmetro.

Os óleos de soja, girassol e colza, que têm sido os óleos mais utilizados para a produção de biodiesel, apresentam índices de iodo mais elevados, entre 120 a 145 gI₂/100 g, 80 a 145 gI₂/100 g e 110 a 130 gI₂/100 g, respectivamente (Vicente *et al.*, 1997), sendo por isso, óleos mais insaturados e quimicamente menos estáveis que o azeite lampante e o óleo de bagaço de azeitona. No que se refere aos óleos de girassol, os índices de iodo mais baixos são obtidos com variedades “alto oleico” ou “médio oleico”, que são mais adequadas à alimentação humana, pelas suas qualidades e pelo valor comercial mais elevado. Em regra, as variedades usadas para a produção de biodiesel apresentam índices de iodo idênticos aos óleos de soja, no intervalo entre 120 e 145 gI₂/100 g. Neste contexto, o azeite lampante e o óleo de bagaço de azeitona podem constituir uma boa hipótese de mistura com estes óleos vegetais, de forma a garantir a produção de biodiesel com índice de iodo inferior a 120. O índice de iodo das gorduras animais provenientes do desmanche de carcaças de vaca e de porco foram determinados por Oliveira *et al.* (2004) apresentando valores mais baixos, na ordem de 43,5 e 30,8 gI₂/100 g, respectivamente, sendo gorduras mais saturadas e, por isso, mais resistentes à oxidação.

1.1.5 Estabilidade Oxidativa

A estabilidade oxidativa do azeite lampante apresentou um valor na ordem das 14,0 horas, conferindo a esta amostra uma resistência à oxidação interessante, quando comparada com os valores típicos dos óleos vegetais mais comuns no sector do biodiesel. O azeite lampante é um óleo virgem que não foi submetido a fenómenos físicos ou químicos extremos que alterassem a sua constituição, e desta forma, a preservação de antioxidantes típicos no azeite poderá, provavelmente, ser responsável pelo valor de estabilidade oxidativa verificada na amostra estudada.

Opostamente, o óleo de bagaço de azeitona bruto apresentou um valor de 1,28 horas de resistência à oxidação. Gomes e Caponio (1997), verificaram que a operação de secagem do bagaço de azeitona é responsável por grande parte dos processos oxidativos que ocorrem nos

óleos de bagaços de azeitona. Estes processos terão sido responsáveis pela baixa estabilidade oxidativa determinada.

Pinheiro-Alves *et al.* (2002) determinaram a estabilidade oxidativa de vários lotes de azeite virgem extra, obtendo valores na ordem das 35, 40, 49 e 115 horas, o que leva a concluir que os valores obtidos no azeite lampante e no óleo de bagaço de azeitona bruto para este parâmetro, não são os mais altos que a matéria-prima pode originar.

1.1.6 Matéria em suspensão

A presença de matéria em suspensão nos óleos e gorduras é sempre indesejável para a produção de biodiesel, por levar a uma rápida colmatação dos filtros dos motores. Verificou-se nas amostras analisadas, uma concentração de matéria em suspensão que não sendo muito elevada (660 mg/kg no azeite lampante e 238,9 mg/kg no óleo de bagaço de azeitona bruto) está, no entanto, muito acima do limite permitido num biodiesel de qualidade. Sendo assim, é conveniente proceder a uma filtração das amostras antes do processo produtivo, que permita diminuir a concentração da matéria em suspensão.

1.1.7 Conteúdo em água

Este parâmetro refere-se à quantidade de água livre presente nas amostras. O valor deste parâmetro tem uma importância enorme no processo produtivo e no rendimento do processo. A sua determinação é, portanto, muito relevante no sentido de decidir se é, ou não, necessário proceder à secagem da amostra antes de ser sujeita ao processo de produção de biodiesel. Apenas a amostra de óleo de bagaço de azeitona bruto contém 1,3 % de água ou seja 13000 mg/kg. Canakci e Van Gerpen (1999) verificaram que a presença de teores de água superiores a 0,5 % ou 5000 mg/kg nos óleos diminuirão a taxa de produção de ésteres metílicos para valores abaixo de 90 %. Não obstante, Oliveira *et al.* (2004) obtiveram 96,6 % de ésteres metílicos na reacção de transesterificação alcalina utilizando óleo usado de frituras recolhido em restaurantes que apresentava um teor de água de 14000 mg/kg, usando uma concentração do catalisador NaOH de 1% e metanol na razão molar álcool:óleo de 6:1.

De qualquer forma, a reacção alcalina de transesterificação é um sistema muito sensível à presença de água podendo provocar a saponificação de ésteres, diminuindo a sua taxa de produção (Zhang *et al.*, 2003).

1.2 Perfil dos Ácidos Gordos

A composição dos ácidos gordos das duas amostras é constituída essencialmente por ácidos gordos insaturados (86 %), dos quais o ácido oleico é o maior constituinte (75 % e 76 % para o óleo de bagaço de azeitona bruto e para o azeite lampante, respectivamente), como seria de esperar tendo em conta a matéria-prima que os originou. Da mesma forma, verificou-se que o perfil de ácidos gordos é bastante semelhante em ambas as amostras, tanto nos ácidos gordos presentes como nas respectivas concentrações, estando estes dados exemplificados no quadro nº 25.

Quadro nº 25 – Perfil de Ácidos Gordos presentes no azeite lampante e no óleo de bagaço de azeitona bruto

| Ácido Gordo | Fórmula | Amostras | |
|------------------------------|---------|---------------------|--------------------------------------|
| | | Azeite lampante (%) | Óleo de bagaço de azeitona bruto (%) |
| Palmitico | C16:0 | 10,2 | 10,9 |
| Palmitoleico | C16:1 | 0,42 | 0,62 |
| Esteárico | C18:0 | 2,86 | 2,35 |
| Oleico | C18:1 | 76,2 | 75,1 |
| Linoleico | C18:2 | 8,49 | 9,25 |
| Linolénico | C18:3 | 0,80 | 0,80 |
| Araquídico | C20:0 | 0,41 | 0,40 |
| Eicosenoico | C20:1 | 0,31 | 0,32 |
| Behénico | C22:0 | 0,11 | 0,20 |
| Lignocérico | C24:0 | 0,13 | 0,05 |
| Total Insaturados (%) | | 86,2 | 86,1 |
| Total Saturados (%) | | 13,7 | 13,9 |

Estes perfis foram comparados com os teores de ácidos gordos tabelados para um azeite virgem (CE, 2003b) não se verificando diferenças na constituição dos ácidos gordos saturados e insaturados do azeite lampante e do óleo de bagaço de azeitona bruto.

2. Ensaios preliminares de transesterificação alcalina

Os ensaios de transesterificação alcalina foram realizados de acordo com as condições experimentais descritas no quadro nº 26.

A massa de metanol foi determinada com base no peso molecular das duas amostras (882,17 g/mol para o azeite lampante e 876,83 g/mol para o óleo de bagaço de azeitona) e para a razão molar álcool: óleo de 6:1.

A massa de NaOH utilizada, corresponde a 1% da massa das amostras em estudo acrescida da massa de NaOH necessária para neutralizar os ácidos gordos livres das mesmas amostras.

Vicente *et al.*, (2006), analisaram também a transesterificação por catálise alcalina de vários óleos vegetais produzidos em Espanha. Os óleos vegetais, com teor em FFA compreendido entre 0,02 % e 6,47 % reagiram com metanol na razão molar álcool: óleo de 6:1 utilizando uma concentração de catalisador KOH de 1,5 %. Aos óleos vegetais que apresentavam os valores de FFA mais altos (para os casos de 2,9 %, 5,10 % e 6,47 %) os autores adicionaram também uma quantidade extra de catalisador estequiometricamente calculado com base na quantidade de KOH necessário para neutralizar os FFA. Verificaram que o rendimento em biodiesel diminuiu nas amostras que apresentavam um índice de acidez mais elevado. Essas perdas de rendimento foram quantificadas pelos autores que atribuíram uma das principais causas à formação de sabões de potássio quando uma quantidade extra de catalisador era adicionado para efeito neutralizante.

No caso presente, a determinação dos ésteres metílicos produzidos durante a reacção, foi efectuada retirando amostras do meio de reacção às 4 e 24 horas de transesterificação.

Quadro nº 26 – Condições experimentais do ensaio da transesterificação alcalina

| Amostra | Reagentes | | | Condições experimentais da incubadora |
|---------|----------------------|----------------------|-------------------|--|
| | massa da amostra (g) | massa do Metanol (g) | massa do NaOH (g) | |
| AL1 | 201,02 | 43,90 | 3,06 | Temperatura: 55 °C Agitação: 150 r.p.m. Tempo de reacção: 24 horas |
| OBAB1 | 201,62 | 44,20 | 5,24 | |
| AL2 | 200,56 | 43,73 | 3,14 | Temperatura: 55 °C Agitação: 150 r.p.m. Tempo de reacção: 4 horas |
| OBAB2 | 201,25 | 44,12 | 5,36 | |

AL1: azeite lampante amostra 1

AL2: azeite lampante amostra 2

OBAB1: óleo de bagaço de azeitona bruto amostra 1

OBAB2: óleo de bagaço de azeitona bruto amostra 2

As amostras AL2 e OBAB2, foram recolhidas da incubadora ao fim de 4 horas e centrifugadas durante 10 minutos. Seguiu-se a separação das duas fases nas duas amostras, distinguindo-se com mais facilidade as fases do AL2 em relação ao OBAB2, que apresentava uma tonalidade muito escura. A fase de ésteres metílicos (fase superior) das amostras foi submetida ao processo de purificação já descrito em 4.1.1.2 do capítulo 2. A fase orgânica (superior) encontrava-se límpida e foi injectada no cromatógrafo. As amostras restantes de AL1 e OBAB1 foram retiradas ao fim de 24 horas e seguiram o mesmo tratamento que as amostras AL2 e OBAB2, apresentando também boa separação de fases.

O resultado da análise cromatográfica das amostras AL e OBAB encontra-se no quadro nº 27.

Quadro nº 27 – Ésteres Metílicos determinados ao fim de 4 e 24 horas de transesterificação alcalina

| Amostras | % Ésteres metílicos ao fim de 4 horas | % Ésteres metílicos ao fim de 24 horas |
|----------|--|---|
| AL | 84,4 | 87,0 |
| OBAB | 71,0 | 81,4 |

A diferença entre a percentagem de ésteres metílicos produzidos ao fim de 4 horas de reacção e de 24 horas é muito pequena, no caso das amostras de azeite lampante, concluindo-se que nas primeiras 4 horas se formou a maioria dos ésteres metílicos. No caso do óleo de bagaço de azeitona bruto verificou-se um aumento ainda importante de 71% para 81,4%, que provavelmente, terá ocorrido antes de 24 horas de reacção. Só um estudo mais prolongado, com amostras recolhidos após 4 horas de reacção, podia permitir conclusões sobre o tempo de reacção óptimo para este substrato. Porém, os resultados globais mostram que a catálise alcalina não é adequada para qualquer dos substratos como processo único de obtenção de ésteres metílicos. Dorado *et al.* (2004) referiram que obtiveram biodiesel com 94 % de rendimento em ésteres metílicos a partir de azeite usado em cantinas com um teor de FFA compreendido entre 2,76 % e 4,33 % pelo processo de transesterificação alcalina e fazendo reagir o azeite usado com KOH a 1,26 % e metanol na razão molar alcóol: óleo de 3,48:1, à temperatura ambiente, durante 1 minuto. Estes resultados são mais favoráveis relativamente aos que foram obtidos no presente trabalho, o que pode estar relacionado, no caso do óleo de bagaço de azeitona bruto, com o valor da acidez ser bastante superior à do exemplo referido. No caso do azeite lampante, cuja acidez é da mesma ordem de grandeza da dos óleos testados por Dorado *et al.* (2004), não foram retiradas amostras antes das 4 horas, que possam ser comparadas, mas o teor em ésteres obtido no presente trabalho foi inferior ao referido por aqueles autores. Contudo, a maioria dos trabalhos publicados com óleos e gorduras com elevados valores de acidez referem resultados idênticos ou ainda mais negativos do que os que foram obtidos nestes ensaios (Canakci e Van Gerpen, 2001a; Zhang *et al.*, 2003; Fernandes e Ferreira-Dias, 2001).

A obtenção de ésteres metílicos por transesterificação alcalina nas amostras testadas, não permitiu obter o valor mínimo exigido pela norma EN 14214 que caracteriza a qualidade do biodiesel. As condições reacionais serão o principal motivo para esta ocorrência, visto que a

elevada quantidade de FFA presentes nas amostras reagiram com o catalizador alcalino utilizado, formando sabões que inibiram a acção deste catalizador na reacção (Canakci e Van Gerpen, 2001a). A amostra de óleo de bagaço de azeitona bruto apresenta uma percentagem de ésteres metílicos produzidos mais baixa, possivelmente por apresentar um teor de ácidos gordos livres e um conteúdo em água superiores ao do azeite lampante, condições estas que, como já foi referido, impedem que a taxa de conversão seja maximizada, por inactivação do catalizador, por saponificação dos ésteres e pela formação de emulsões que dificultam a separação completa das duas fases (Canakci e Van Gerpen, 2001a; Zhang *et al.*, 2003).

Não obstante, a percentagem de ésteres metílicos obtidos neste ensaio com as duas amostras são superiores a outros trabalhos experimentais realizados por catálise alcalina a partir de óleos com elevados teores de ácidos gordos livres.

O óleo de bagaço de azeitona bruto com 16,9 % de ácidos gordos livres foi testado por Fernandes e Ferreira-Dias (2001) para produção de biodiesel por transesterificação alcalina a partir de metanol e metóxido de sódio em proporções variáveis e submetidos a diferentes temperaturas. Os autores verificaram que em grande parte das experiências efectuadas com este óleo, não houve produção de ésteres metílicos e o resultado mais elevado registado não ultrapassou os 30 %.

Issariyakul *et al.* (2006) testaram também a reacção de transesterificação a partir de resíduos de gordura frita com um teor em água de 0,2 % e índice de acidez de 11,2 mg KOH/g ou 5,6 % de ácidos gordos livres. Utilizando KOH a 1%, como catalisador e metanol na razão molar álcool:óleo de 6:1, à temperatura de 25 °C, a reacção ocorreu em duas etapas, com períodos de 30 minutos cada, consumindo em cada etapa metade do catalizador e do álcool escolhidos (0,5 % KOH e 3:1 álcool:óleo). Os autores verificaram no final da primeira etapa de transesterificação, a formação de uma espessa camada de sabões que impedia a separação do glicerol, sendo impossível a determinação dos ésteres metílicos nas condições experimentais testadas.

Nos ensaios de transesterificação por catálise alcalina do azeite lampante e do óleo de bagaço de azeitona bruto observou-se que após a separação de fases, a fase aquosa de glicerol apresentava uma consistência muito viscosa. Visualmente, também se verificou que a fase de glicerol era superior à fase orgânica, apesar de não se ter quantificado a massa final destas duas fases. Encinar *et al.* (2005) obtiveram um comportamento semelhante num ensaio de transesterificação alcalina que efectuaram com óleo usado de fritura de elevada acidez, usando KOH nas concentrações de 0,5 a 1,5 % (m/m) e metanol. Estes autores verificaram que, com a concentração máxima de KOH testada, se obtiveram valores baixos de ésteres metílicos, e

relacionaram esta ocorrência com a elevada acidez do óleo e com a adição de uma quantidade elevada de catalizador (para compensar a elevada acidez) que originou a formação de emulsões, o aumento da viscosidade do meio de reacção e o aparecimento de uma massa gelatinosa impedindo a perfeita separação do glicerol e reduzindo o rendimento aparente de ésteres metílicos. De acordo com Nouredдини *et al.* (1996), as altas concentrações de catalizador provocam um aumento da solubilidade dos ésteres metílicos na fase de glicerol no final da reacção resultando uma significativa quantidade destes ésteres retidos na fase do glicerol depois da separação das fases.

Tendo em conta os resultados que foram obtidos nestes ensaios com azeite lampante e óleo de bagaço de azeitona bruto e as observações referidas pelos diversos autores atrás referidos, optou-se por efectuar uma reacção prévia de esterificação ácida para diminuir a percentagem de ácidos gordos livres presentes nas amostras antes de efectuar a transesterificação alcalina.

3. Estudos de optimização da catálise ácida

Os ensaios de esterificação ácida permitiram determinar as condições experimentais óptimas para diminuir o teor de ácidos gordos livres das amostras a um nível recomendável para se submeterem posteriormente à transesterificação por catálise alcalina. A optimização das condições foi efectuada por aplicação da metodologia das superfícies de resposta.

A partir da matriz CCD (quadro nº 22) apresentada no capítulo 4.1.2.1.1, realizaram-se 17 ensaios de esterificação ácida, 14 dos quais em condições reaccionais diferentes (Quadro nº 28). Ao fim do tempo de reacção requerido, e após separação de fases, determinou-se a acidez final em cada situação, valores estes que foram analisados pelo modelo estatístico.

Quadro nº 28 – Ensaio de optimização da esterificação ácida realizados com o Azeite lampante e o Óleo de bagaço de azeitona bruto

| Ensaio | H ₂ SO ₄ (%) | Alcólol: FFA | Tempo (min) | A L Acidez (%) | O B A B Acidez (%) |
|--------|---------------------------------------|--------------|----------------|-------------------|-----------------------|
| 1 | 18,1 | 21:1 | 36,6 | 2,18 | 6,07 |
| 2 | 38,1 | 21:1 | 36,6 | 1,29 | 3,78 |
| 3 | 18,1 | 39:1 | 36,6 | 0,56 | 2,11 |
| 4 | 38,1 | 39:1 | 36,6 | 0,54 | 1,08 |
| 5 | 18,1 | 21:1 | 98,7 | 0,57 | 2,31 |
| 6 | 38,1 | 21:1 | 98,7 | 0,43 | 1,1 |
| 7 | 18,1 | 39:1 | 98,7 | 0,22 | 0,87 |
| 8 | 38,1 | 39:1 | 98,7 | 0,32 | 1,13 |
| 9 | 10 | 30:1 | 67,5 | 0,49 | 2,49 |
| 10 | 50 | 30:1 | 67,5 | 0,33 | 2,85 |
| 11 | 30 | 15:1 | 67,5 | 0,96 | 4,04 |
| 12 | 20 | 45:1 | 67,5 | 0,19 | 0,65 |
| 13 | 30 | 30:1 | 15 | 1,7 | 6,45 |
| 14 | 30 | 30:1 | 120 | 0,28 | 0,91 |
| 15 | 30 | 30:1 | 67,5 | 0,32 | 1,11 |
| 16 | 30 | 30:1 | 67,5 | 0,3 | 1,3 |
| 17 | 30 | 30:1 | 67,5 | 0,31 | 1,23 |

AL: azeite lampante

OBAB: óleo de bagaço de azeitona bruto

Assim, os valores da acidez determinados para cada amostra, foram trabalhados num algoritmo de Yates, permitindo demonstrar a influência dos efeitos e interacções dos factores independentes na reacção de esterificação ácida (Quadro nº 29).

Quadro nº 29 – Efeitos e interacções dos factores independentes na reacção de esterificação ácida do azeite lampante o óleo de bagaço de azeitona bruto

| FACTOR | EFEITOS E INTERACÇÕES | |
|--|-----------------------|----------------------------|
| | Azeite lampante | Óleo bagaço azeitona bruto |
| Média | 0,76375 | 2,30625 |
| H ₂ SO ₄ | -0,2375 | -1,0675 |
| Razão molar | -0,7075 | -2,0175 |
| Tempo | -0,7575 | -1,9075 |
| H ₂ SO ₄ x Razão molar | 0,2775 | 0,6825 |
| H ₂ SO ₄ x Tempo | 0,2175 | 0,5925 |
| Razão molar x Tempo | 0,4775 | 1,3125 |
| H ₂ SO ₄ x Razão molar x Tempo | -0,1575 | 0,0525 |

Verifica-se para as duas amostras efeitos e interacções semelhantes. Os efeitos individuais de cada factor (ou como cada factor sozinho influencia a resposta) afectam negativamente a reacção, sendo que os que têm mais influência são a razão molar metanol:ácidos gordos livres e o tempo de reacção. Em termos de interacção entre factores, a

mais significativa corresponde à interacção razão molar x tempo de reacção que, à semelhança da interacção entre os outros factores, afecta positivamente o sistema reaccional. A determinação do valor F para cada efeito e interacção ($F = \text{variância do efeito} / \text{variância dos replicados}$) e a sua comparação com o valor F crítico ($F_{\text{crítico}}=10,128$) para um intervalo de confiança de 95%, permite estabelecer quais os factores importantes para explicar o sistema em estudo. No presente caso, pode-se também dizer que o modelo estatístico utilizado se enquadra neste sistema, pelo facto de o valor F determinado para cada factor ser inferior ao valor F crítico.

O desenvolvimento de uma nova matriz preenchida com todos os valores de acidez obtidos nos 17 ensaios de esterificação ácida e os níveis correspondentes a cada factor permitiu, através de uma regressão múltipla, determinar os coeficientes da equação polinomial de 2ª ordem que descrevem o sistema em estudo utilizando o azeite lampante (equação 1) e do óleo de bagaço de azeitona bruto (equação 2). Estas equações representam o valor da acidez (%) quando o sistema da reacção é constituído pelos factores variáveis quantidade de H_2SO_4 (C), razão molar metanol/ácidos gordos livres (A) e tempo de reacção (t).

$$\text{Acidez (\%)} = 9,021 - 0,1008C - 0,222A - 0,084t + 0,0003C^2 + 0,0013A^2 + 0,0002t^2 + 0,0016CA + 0,0003Ct + 0,0008At \text{ (equação 1)}$$

$$\text{Acidez (\%)} = 27,051 - 0,382C - 0,6005A - 0,238t + 0,0034C^2 + 0,0037A^2 + 0,0007t^2 + 0,0037CA + 0,0007Ct + 0,0023At \text{ (equação 2)}$$

A análise estatística deste modelo foi feita através do teste F da variância e da determinação do coeficiente de regressão múltipla R que permitiu avaliar o ajuste do modelo relativamente aos dados experimentais.

O valor de F ($3\text{SQ}_{\text{lof}}/4\text{SQ}_{\text{exp}}$) para o intervalo de confiança de 95 % e para as duas amostras foi inferior ao F crítico tabelado ($F_{\text{crítico}}=9,1174$) (Box *et al*, 1985) o que demonstra que o modelo estatístico é adequado para o sistema em estudo.

O valor do coeficiente de regressão múltipla R ($\sqrt{\text{SQ}_{\text{fact}}/\text{SQ}_{\text{corr}}}$) para as duas amostras é próximo da unidade, significando um bom ajuste entre o modelo estatístico e os valores experimentais. Os resultados desta análise estão representados no quadro nº 30.

Quadro nº 30 – Correlação entre os valores experimentais e o modelo estatístico

| Modelo factorial | R | F |
|----------------------------------|-------|-------|
| Azeite lampante | 0,987 | 0,736 |
| Óleo de bagaço de azeitona bruto | 0,96 | 0,708 |

Estando o modelo estatístico validado, foram representadas as superfícies de resposta correspondentes à reacção de esterificação ácida. As condições óptimas foram seleccionadas de forma a se ter uma quantidade de catalizador e álcool não muito elevada e um tempo de reacção não muito extenso, baixando assim os custos industriais. Pretendeu-se diminuir a acidez das matérias-primas não a um valor mínimo, mas a um valor abaixo de 1,0 % e que garantisse uma margem de erro relativamente a este valor limite, no caso de no ensaio experimental se verificar algum desvio em relação ao valor estimado pelo modelo estatístico. O facto de se ter uma acidez inferior a 1% já permite a realização da reacção de transesterificação alcalina de uma forma rentável e eficiente.

3.1 Esterificação ácida do Azeite lampante

As superfícies de resposta que demonstram a variação da acidez do azeite lampante em função da variação dos 3 factores independentes já referidos estão representadas nos gráficos das figuras nº 18, 19, 20, 21 e 22.

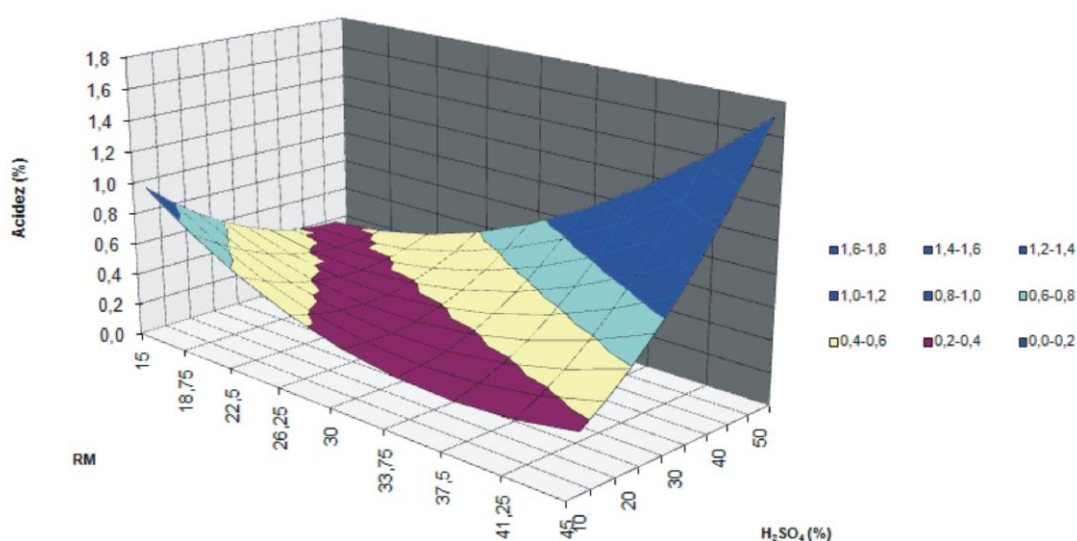


Figura nº 15 – Efeito da quantidade de catalizador (H₂SO₄) e da razão molar metanol: FFA no valor da acidez, para um tempo de reacção de 53,2 minutos

Verifica-se na figura nº 18 a constante diminuição da acidez com o aumento da razão molar e o aumento da concentração de H_2SO_4 mas a partir de razões molares de 18,75 a variação do catalizador segue um aumento dos FFA. O baixo teor de FFA é conseguido com valores baixos de razão molar simultaneamente com valores altos de catalizador como também se observa o inverso na figura nº 18. Verificou-se também que para tempos de reacção prolongados, a diminuição dos FFA para valores inferiores a 1 %, era conseguido com valores médio altos de catalizador e de razão molar. Porém, no máximo valor de catalizador e de razão molar observa-se o aumento da produção de FFA (Figura nº 19).

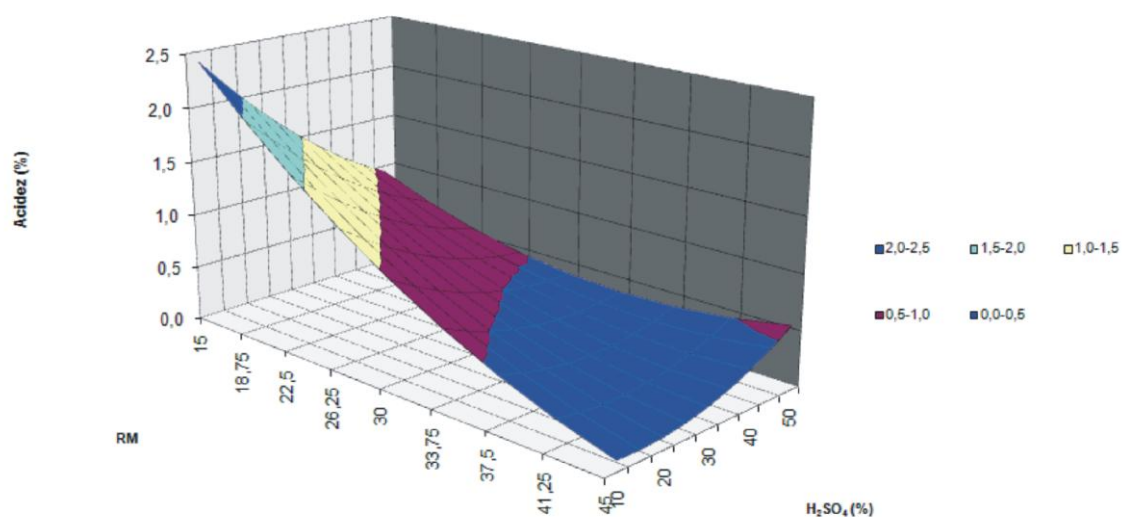


Figura nº 16 – Efeito da quantidade de catalizador (H_2SO_4) e da razão molar metanol: FFA no valor da acidez, para um tempo de reacção de 120 minutos

Na figura nº 20 pode-se observar a diminuição dos ácidos gordos livres com o aumento da concentração do catalizador e do tempo de reacção, até um ponto em que a resposta em análise tem um comportamento inverso para a mesma variação de factores. Verifica-se a notória diminuição dos ácidos gordos livres para valores inferiores a 1% nos primeiros 55 minutos de reacção. Para tempos de reacção finais observa-se um aumento dos ácidos gordos livres no meio reaccional, tanto para baixas concentrações de catalizador como para elevadas concentrações do mesmo.

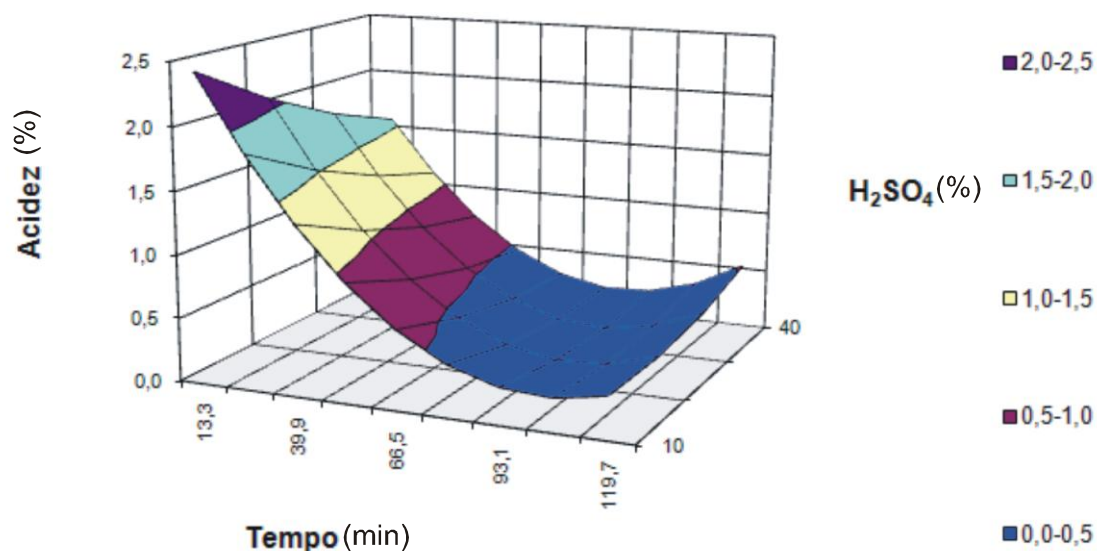


Figura nº 17 – Efeito da quantidade de catalizador (H_2SO_4) e do tempo de reacção no valor da acidez, para uma razão molar metanol: FFA de 30:1

Na figura nº 21 pode-se observar a diminuição dos ácidos gordos livres com a variação da razão molar ao longo do tempo de reacção. Assim, para a mais alta razão molar testada no modelo (45:1) e para tempos de reacção de 60 minutos e 75 minutos verificaram-se reacções de esterificação quase completas, restando valores muito pequenos de ácidos gordos livres (0,04% e 0,003%, respectivamente).

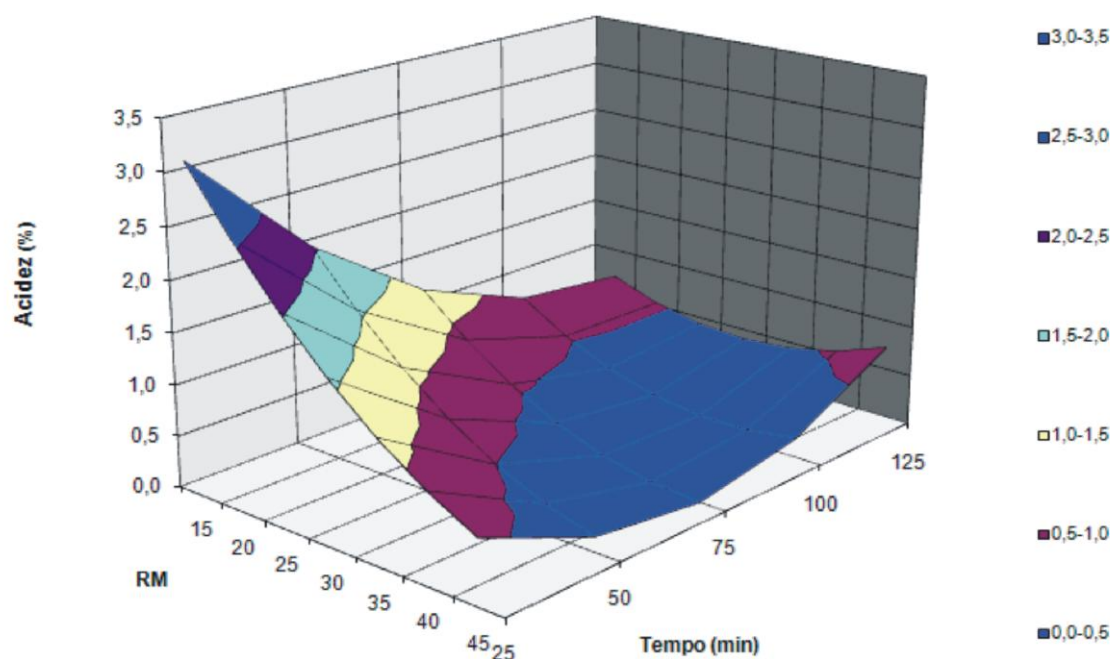


Figura nº 18 – Efeito da razão molar metanol: FFA e do tempo de reacção no valor da acidez, para uma concentração de H_2SO_4 de 20%

Para concentrações de catalizador acima de 30% e elevadas razões molares, durante tempos de reacção mais longos, verificou-se que o teor de ácidos gordos livres que permanecem no meio reaccional começa a aumentar, conforme se verifica na figura nº 22.

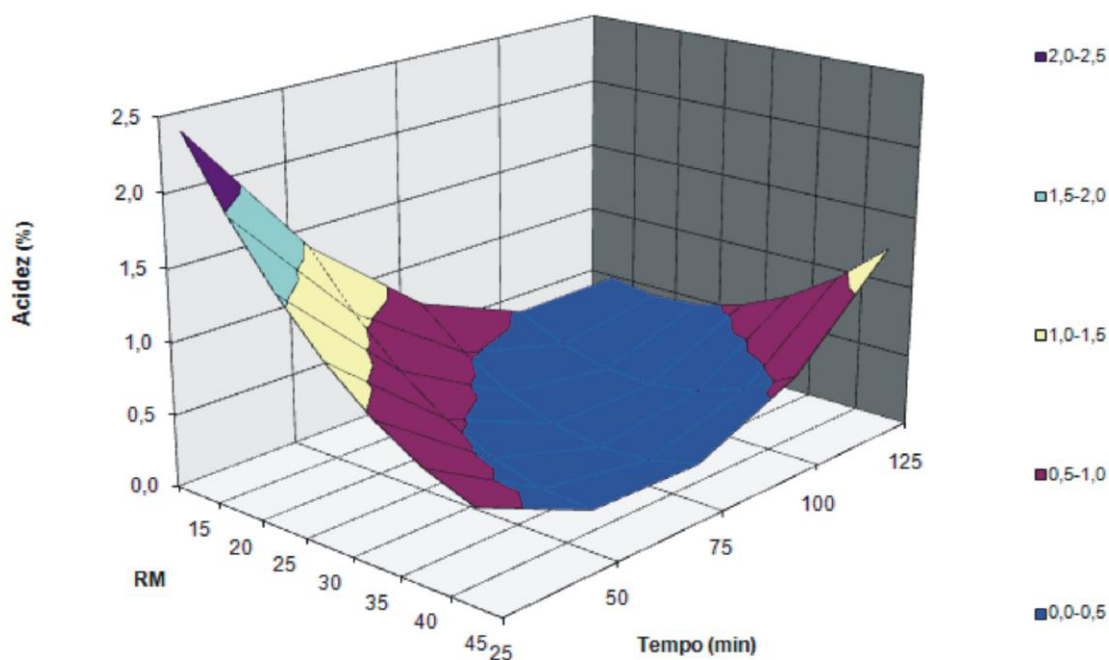


Figura nº 19 – Efeito da razão molar metanol: FFA e do tempo de reacção no valor da acidez, para uma concentração de H_2SO_4 de 35%

Pode-se concluir da análise das figuras nº 18, 19, 20, 21 e 22 que elevadas concentrações de catalizador juntamente com razões molares elevadas, durante tempos de reacção longos, levam a uma diminuição da conversão dos ácidos gordos livres presentes no azeite lampante. A redução da acidez da matéria-prima para valores abaixo de 1 %, situação favorável para a reacção de transesterificação por catálise alcalina, foi observada para níveis médios dos vários factores envolvidos na esterificação ácida. Assim, para o azeite lampante, as condições óptimas seleccionadas para a esterificação ácida foram as seguintes: 20 % de H_2SO_4 , razão molar de metanol:ácidos gordos livres de 30:1, tempo de reacção de 53,2 minutos, prevendo-se uma diminuição da acidez inicial de 3,65 % para 0,702 %.

3.2 Esterificação ácida do Óleo de Bagaço de Azeitona Bruto

As superfícies de resposta obidas para o óleo de bagaço de azeitona bruto, demonstrando a variação da acidez em função da variação dos 3 factores independentes referidos estão apresentadas nos gráficos das figuras nº 23 à nº 29.

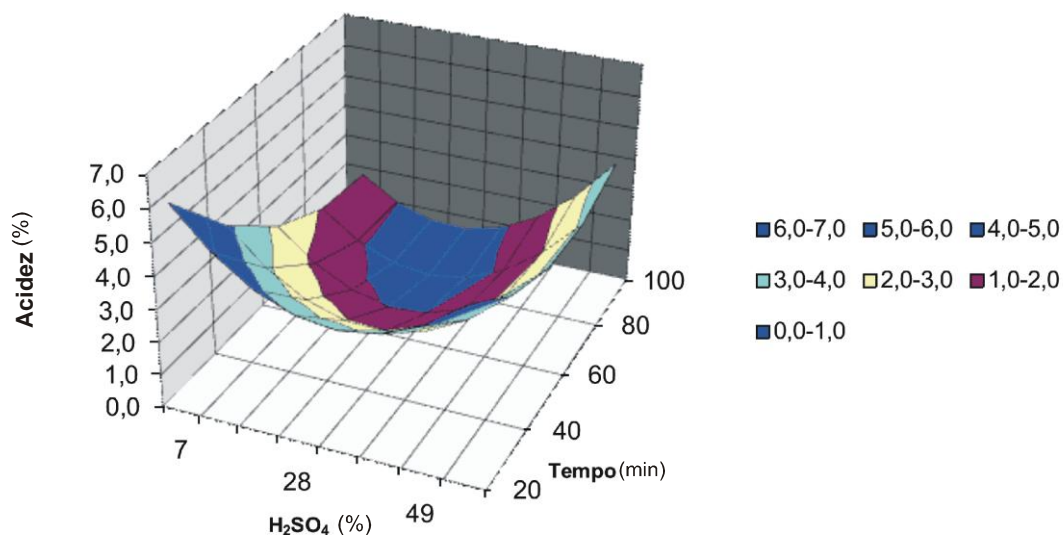


Figura nº 20 – Efeito da quantidade de catalizador (H_2SO_4) e do tempo da reacção no valor da acidez, para uma razão molar metanol: FFA de 35:1

Dos resultados apresentados na figura nº 23, verifica-se que a redução da acidez para valores abaixo de 1% só ocorre no intervalo de tempo entre os 60 e 100 minutos da reacção e para uma concentração de catalizador entre 14 % e 35%, sendo o valor da razão molar de 35:1 fixo. Para esse valor fixo, verifica-se também uma diminuição dos FFA, ainda que para valores muito acima de 1 % com a variação crescente do catalizador e do tempo de reacção. Para valores mais elevados de catalizador e já nos minutos finais da reacção, verifica-se a ocorrência do aumento constante dos FFA. Variando a razão molar para proporções inferiores a 25:1, mantendo as mesmas concentrações de catalizador e os mesmos tempos de reacção, verifica-se que os valores de acidez não conseguem descer a barreira de 1 % (Figura nº 24).

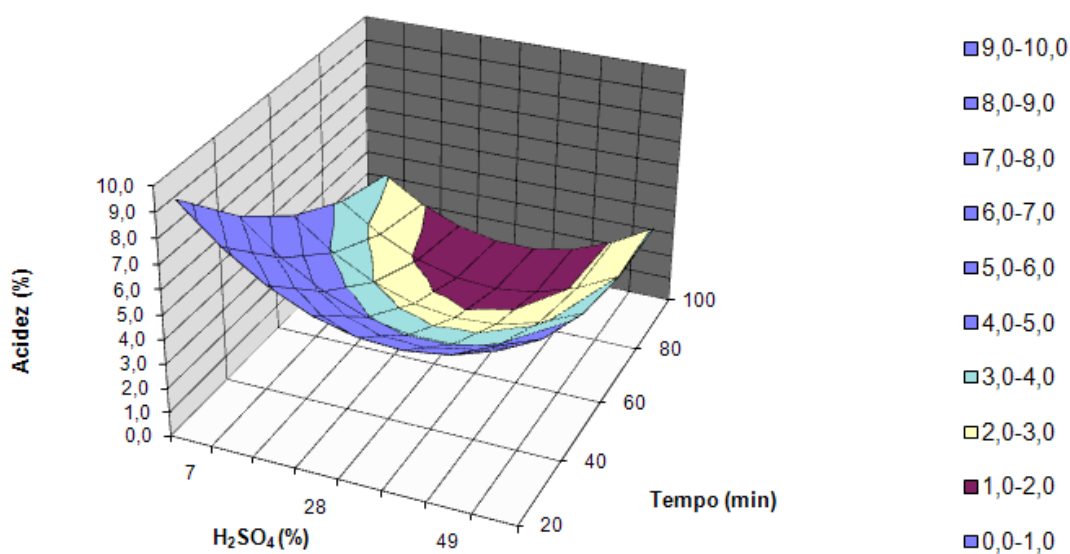


Figura nº 21 – Efeito da quantidade de catalizador (H_2SO_4) e do tempo da reacção no valor da acidez, para uma razão molar metanol: FFA de 24:1

A partir de valores de razão molar superiores de 45:1, mantendo de igual modo as mesmas concentrações de catalizador e os mesmos tempos de reacção, verifica-se a obtenção de FFA inferiores a 1 %, aproximadamente a partir de 60 minutos de reacção e para concentrações baixas a médias de catalizador (Figura nº 25).

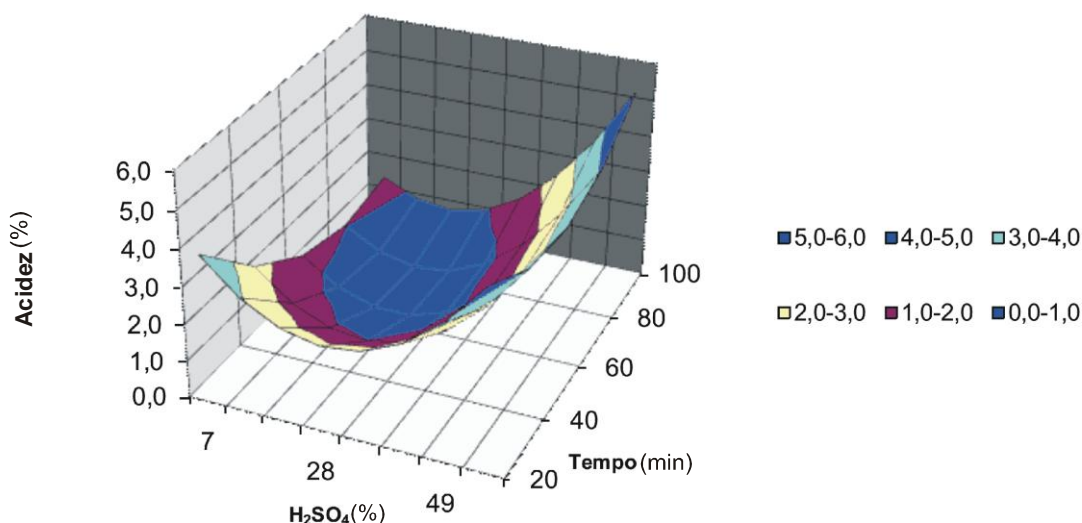


Figura nº 22 – Efeito da quantidade de catalizador (H_2SO_4) e do tempo da reacção no valor da acidez, para uma razão molar metanol: FFA de 45:1

Verifica-se na figura nº 26, uma redução dos ácidos gordos livres com o aumento da razão molar e o tempo de reacção, sendo esta redução para valores inferiores a 1 % para as mais altas razões molares e nos minutos finais da reacção. Acima de concentrações de H_2SO_4 a 40 %, o teor de ácidos gordos livres assume valores acima de 1% e com tendência a aumentar a sua produção (Figura nº 27).

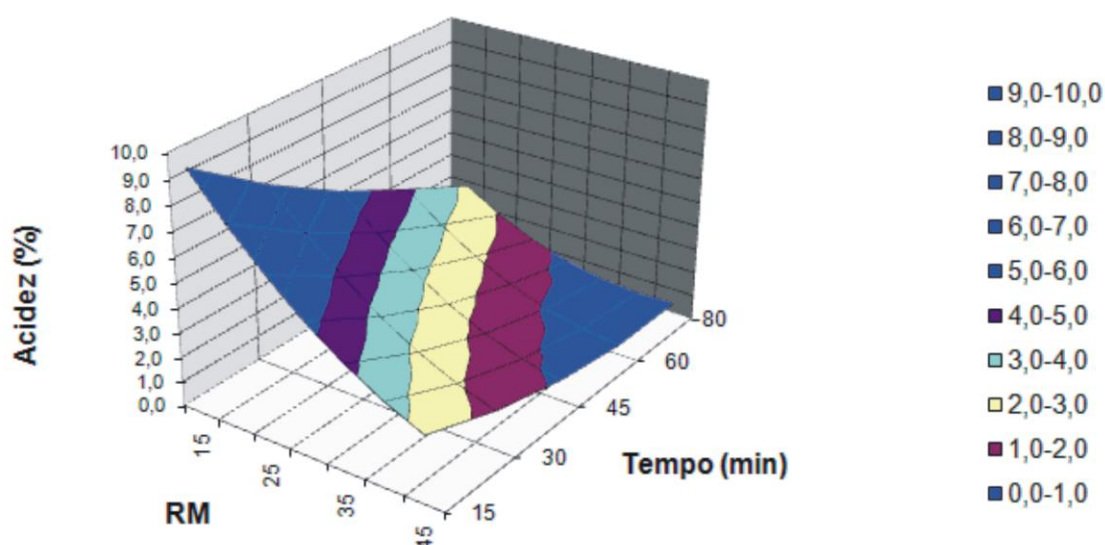


Figura nº 23 – Efeito da razão molar metano: FFA e do tempo de reacção no valor da acidez, para uma concentração de H_2SO_4 de 30%

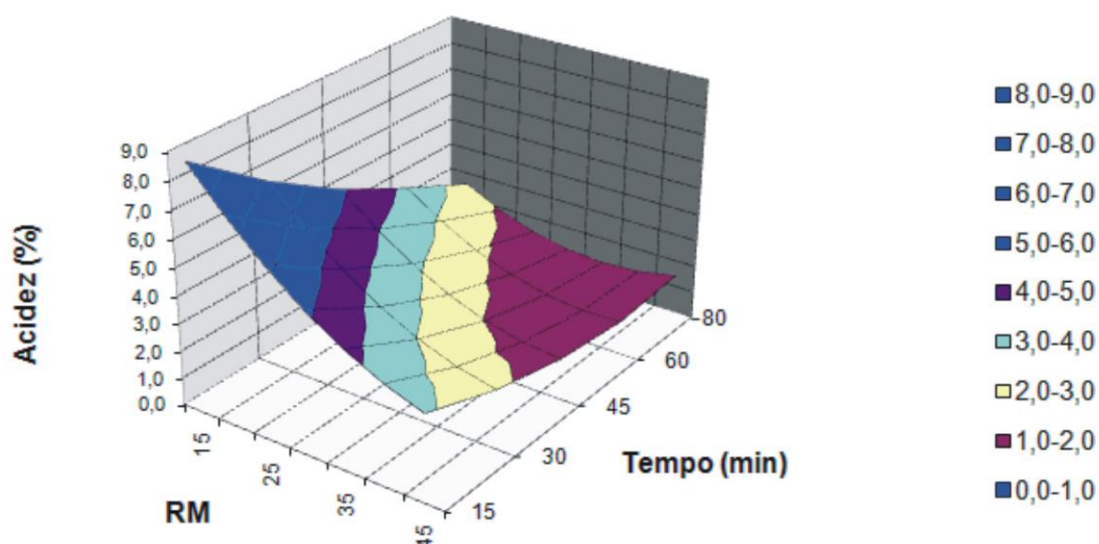


Figura nº 24 – Efeito da razão molar metano: FFA e do tempo de reacção no valor da acidez, para uma concentração de H_2SO_4 de 41%

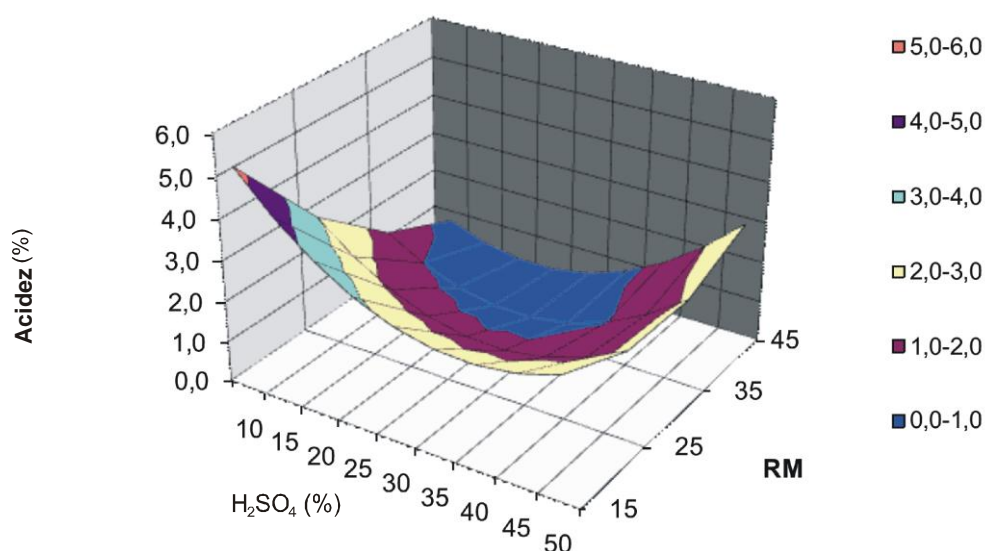


Figura nº 25 – Efeito da quantidade de catalizador H_2SO_4 e da razão molar metanol: FFA no valor da acidez, para um tempo de reacção de 80 minutos

Na figura nº 28 pode-se observar a diminuição da acidez para valores abaixo de 1%, quando a concentração do catalizador varia até 35%, oscilando as razões molares de 35:1 para o valor de 45:1, ao fim de 80 minutos de reacção. Só a partir de 50 minutos de reacção é que surgem FFA inferiores a 1% e para concentrações médias de catalizador e razão molar de 45:1 (Figura nº29). Acima dos 35% de H_2SO_4 , sendo a razão molar baixa ou alta, observa-se um aumento na quantidade de ácidos gordos livres que permanecem por esterificar.

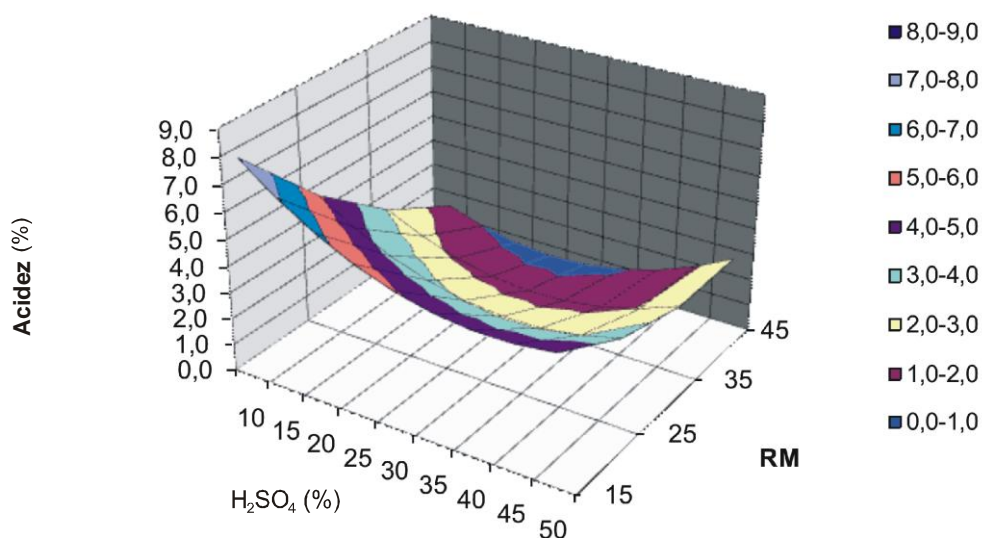


Figura nº 26 – Efeito da quantidade de catalizador H_2SO_4 e da razão molar metanol: FFA no valor da acidez, para um tempo de reacção de 50 minutos

Conclui-se dos gráficos analisados, que o efeito do catalizador e do álcool, na redução da acidez, resulta mais acentuado quando o tempo de reacção é máximo (80 minutos). Pelas mesmas razões referidas em 3.1, as condições óptimas para a esterificação ácida do óleo de bagaço de azeitona bruto foram as seguintes: 30 % de H_2SO_4 , razão molar de metanol:ácidos gordos livres de 35:1, tempo de reacção de 80 minutos, prevendo-se uma diminuição da acidez inicial de 11,22 % para 0,45 %.

4. Produção de ésteres metílicos por catálise ácida

O processo de esterificação ácida nos ensaios anteriormente descritos teve como objectivo baixar o teor de ácidos gordos livres presentes nas duas amostras em estudo. Paralelamente a esses ensaios, analisou-se a produção de ésteres metílicos a partir de uma amostra de azeite lampante submetida a transesterificação por catálise ácida em condições não coincidentes com as optimizadas em 3.1 do capítulo 3 e descritas no Quadro nº 31. Nestas condições, o teor de ácidos gordos livres desceu de 3,65 % para 0,7, mas verificou-se uma insignificante produção de ésteres metílicos (3,6 %). Este facto reforça a necessidade de se recorrer a um processo de catálise alcalina para a conversão do material glicerídico em ésteres.

Quadro n° 31 – Transesterificação por catálise ácida do azeite lampante

| Amostra | H ₂ SO ₄ (%) | Razão molar metanol: FFA | Temperatura (°C) | Agitação (rpm) | Tempo de reacção (min) | Ésteres metílicos (%) | FFA (%) |
|--------------------|---------------------------------------|-----------------------------|---------------------|-------------------|---------------------------|--------------------------|------------|
| Azeite Lampante | 29 | 30:1 | 55 | 150 | 50 | 3,6 | 0,7 |

A reacção estudada também já foi testada por diversos autores com o mesmo fim ou seja, para a produção de biodiesel através de transesterificação por catálise ácida. Freedman *et al.* (1984) testaram a produção de ésteres metílicos de óleo de soja usando 1% de H₂SO₄ (relativamente à massa do óleo), metanol na razão molar álcool: óleo de 6:1 e uma temperatura próxima do ponto de ebulição do álcool, tendo verificado que a produção de ésteres metílicos foi superior a 90 % ao fim de 69 horas. Zheng *et al.* (2006) realizaram um ensaio de transesterificação ácida a partir de óleos de frituras usados com teor de acidez de 6%. As condições experimentais testadas, durante mais de 4 horas, que apresentaram os maiores rendimentos em metil ésteres foram a razão molar óleo:metanol:ácido de 1:245:3,8 a 70° C e a razão molar óleo:metanol:ácido de 1:74:1,9 a 80° C, obtendo respectivamente, 99,4 % e 98,8 %. Canakci e Van Gerpen (1999) investigaram o efeito de várias condições experimentais na produção de biodiesel pelo processo de transesterificação por catálise ácida, concluindo que esta reacção apresenta as mais altas taxas de conversão quando os parâmetros envolvidos no sistema foram maximizados (5% de H₂SO₄ relativamente à massa de óleo; razão molar álcool: óleo de 30:1; temperatura de reacção de 60°C; tempo de reacção de 96 horas). Da mesma forma como acontece na transesterificação por catálise alcalina, os mesmos autores verificaram que a presença de água e de ácidos gordos livres pode influenciar a produção de ésteres metílicos por via ácida. Contudo, Lotero *et al.* (2005) indicam que a catálise ácida não é fortemente afectada pela presença dos ácidos gordos livres do óleo ou gordura em causa, uma vez que esta catálise consegue simultaneamente realizar reacções de esterificação e de transesterificação.

O baixo teor de ésteres metílicos obtido neste trabalho parece estar relacionado com o tempo de reacção utilizado (50 minutos). De facto, os elevados teores de ésteres registados pelos autores atrás referidos, foram obtidos em reacções que decorreram durante mais de 96 horas. Neste trabalho, não era esse o principal objectivo. A catálise ácida foi escolhida apenas para fazer diminuir a percentagem de FFA presente nas amostras de forma a permitir a utilização de catálise básica para a produção máxima de ésteres metílicos, no menor tempo possível de reacção.

5. Associação sequencial de esterificação ácida e transesterificação alcalina

Vários estudos têm sido realizados com o objectivo de determinar qual o melhor método para converter óleos e gorduras com elevados teores de acidez em biodiesel (Canakci e Van Gerpen, 1999; Canakci e Van Gerpen, 2001a; Ghadge e Raheman, 2005; Ramadhas *et al.*, 2005; Singh *et al.* 2006; Zhang *et al.* 2003). Alguns desses processos consistem em submeter estas matérias-primas de elevada acidez a um processo em dois passos, em que inicialmente os FFA presentes são levados a um nível inferior a 1%, sendo o substrato resultante deste tratamento convertido em biodiesel pelo processo da transesterificação por catálise alcalina (Canakci e Van Gerpen, 2001b).

Foi um processo análogo, que foi testado neste trabalho com as amostras de azeite lampante e óleo de bagaço de azeitona bruto que, como já foi referido, apresentam um elevado teor de acidez.

Assim, num primeiro passo, efectuaram-se novos ensaios de esterificação ácida do azeite lampante e do óleo de bagaço de azeitona bruto, tendo em conta os valores dos factores independentes optimizados, obtidos a partir do modelo estatístico utilizado. Posteriormente, foi determinada a acidez do meio da reacção, seguindo a mesma metodologia referida em 3.1 e 3.2 deste capítulo (Quadro nº 32).

Quadro nº 32 – Factores independentes e acidez obtida no ensaio de esterificação ácida optimizada

| Amostra | Razão Molar Metanol: FFA | H ₂ SO ₄ (%) | tempo (min) | Acidez (%) | Condições experimentais da incubadora |
|---------|-----------------------------|---------------------------------------|----------------|---------------|---|
| AL | 30:1 | 20 | 53,2 | 0,89 | agitação: 160 r.p.m. temperatura: 60 °C |
| OBAB | 35:1 | 30 | 80 | 0,85 | |

Os valores obtidos para a acidez no final da reacção apresentaram-se mais altos que os valores prováveis determinados no delineamento experimental. No entanto, esses valores foram inferiores a 1,0 %, que constituía o objectivo principal deste passo inicial. Nestas condições, efectuou-se de seguida a transesterificação por catálise alcalina de cada um dos substratos obtidos.

O valor da razão molar metanol:óleo nas reacções de catálise básica não foi optimizado nos estudos efectuados neste trabalho, pelo facto de existirem inúmeros resultados na literatura que apontam a razão 6:1 como a mais adequada para a obtenção do máximo rendimento em ésteres metílicos e, simultaneamente, que origina menor dificuldade de separação de fases. De

facto, Encinar *et al.* (2005) testaram a produção de ésteres metílicos em função da razão molar metanol:óleo nas proporções 3:1, 4:1, 6:1 e 9:1 e verificaram que a produção de ésteres metílicos aumentava com o aumento da razão molar, e que os melhores resultados se obtiveram com a razão 6:1. Para valores inferiores a esta razão, a taxa de produção dos ésteres metílicos era incompleta e com a maior razão (9:1) devido ao excesso de metanol utilizado que dificultou a decantação por gravidade, obtiveram uma diminuição efectiva de ésteres metílicos. Também Oliveira *et al.* (2004) referiram rendimentos de 96,6 % em ésteres metílicos na reacção de transesterificação de óleos usados de frituras, com razão molar metanol:óleo de 6:1, catalisada por NaOH a 1% (p/p óleo). Estudos anteriores realizados por Freedman *et al.* (1984) com óleos vegetais refinados com % FFA inferior a 0,5, referiram também que o máximo rendimento em ésteres metílicos foi obtido com razões molares álcool: óleo de 6:1 e a concentração de 1% de NaOH. Neste contexto, as condições testadas nos ensaios de transesterificação alcalina com o azeite lampante e o óleo de bagaço de azeitona bruto foram semelhantes às referidas pelos autores citados (Quadro nº 33).

Quadro nº 33 – Factores independentes no ensaio de transesterificação básica

| Amostra | Razão Molar Metanol: Óleo | NaOH (%) | tempo (horas) | Condições experimentais da incubadora |
|---------|------------------------------|-------------|------------------|---|
| AL | 6:1 | 1,0 | 4 | agitação: 150 r.p.m. temperatura: 55 °C |
| OBAB | 6:1 | 1,0 | 4 | |

Ao longo do tempo retiraram-se amostras do meio da reacção, que após paragem da reacção com água, seguida de centrifugação e separação de fases, como foi referido no capítulo de materiais e métodos, foram determinados os ésteres metílicos dos ácidos gordos presentes na fase orgânica (fase superior) por cromatografia gasosa capilar de acordo com a metodologia já anteriormente descrita. Os resultados ao longo do tempo estão registados no quadro nº 34.

Quadro nº 34 – Concentração de ésteres metílicos dos ácidos gordos obtidos nos ensaios de transesterificação básica

| Tempo (h) | % EMAG AL | % EMAG OBAB |
|-----------|-----------|-------------|
| 0,3 | 96,0 | 93,8 |
| 1 | 97,29 | 97,2 |
| 2 | n.d. | 96,79 |
| 3 | 97,45 | 99,14 |
| 4 | 98,4 | n.d. |
| 4* | 98,25 | 99,0 |

% EMAG AL: ésteres metílicos dos ácidos gordos do azeite lampante

% EMAG OBAB: ésteres metílicos dos ácidos gordos do óleo de bagaço de azeitona

* amostra purificada ao fim de 4 horas de acordo com o método referido em 4.1.1.2 do capítulo 2

n.d.: não determinado

Verifica-se que a maior parte dos ésteres metílicos foram produzidos logo após 30 minutos da transesterificação por catálise alcalina e ao fim de uma hora de reacção, as duas amostras apresentavam percentagens de ésteres metílicos acima do limite mínimo recomendado pela norma EN 14214. Resultados muito semelhantes foram referidos por Ghadge e Raheman (2005) com biodiesel produzido pelo método sequencial de catálise ácida seguida de catálise alcalina a partir de óleo de mahua de elevada acidez (19%) em que obtiveram 98 % de ésteres metílicos. Estes autores, promoveram a catálise ácida durante 1 hora, diminuindo a % de FFA para valores inferiores a 1 % e efectuaram a catálise alcalina durante 30 minutos com hidróxido de potássio (0,7 % p/v) e 25 % (v/v) de metanol.

6. Produção de biodiesel em reactor piloto de 5 litros

A fase final do trabalho experimental consistiu na produção de biodiesel num reactor piloto de maiores dimensões, de forma a obter quantidades suficientes de biocombustível que pudessem ser caracterizadas integralmente de acordo com os parâmetros de qualidade da norma europeia e simultaneamente para verificar a reprodutibilidade dos processos desenvolvidos anteriormente com massas muito pequenas de amostras – 20 g a 150 g.

Com esses objectivos testou-se a produção de biodiesel pelo método sequencial de catálise ácida seguida de catálise alcalina a partir de 2500 g de azeite lampante e de óleo de bagaço de azeitona bruto. Foram efectuados os mesmos passos seguidos no ponto 4 deste capítulo, procedendo-se também à purificação das amostras de acordo com o descrito no subcapítulo 4.1.1.2 do capítulo 3. De referir que todos os ensaios realizados, tanto de esterificação ácida (Quadro nº 35) como de transesterificação alcalina (Quadro nº 36) decorreram com aquecimento do meio de reacção (60°C no passo ácido e 55°C no alcalino) o que facilita uma maior transferência de massa entre os reagentes e a solubilização do metanol com os triglicéridos, que é difícil à temperatura ambiente (Meher *et al.*, 2006).

Quadro nº 35 - Factores independentes e acidez obtida no ensaio de esterificação ácida em reactor

| Amostra | Razão Molar Metanol: Óleo | H ₂ SO ₄ (%) | tempo (min) | acidez (%) | Condições experimentais da incubadora |
|---------|------------------------------|---------------------------------------|----------------|---------------|---|
| AL | 30:1 | 20 | 53,2 | 0,45 | agitação: 300 r.p.m. temperatura: 60 °C |
| OBAB | 35:1 | 30 | 80 | 0,76 | |

Quadro n° 36 – Factores independentes no ensaio de transesterificação básica em reactor

| Amostra | Razão Molar Metanol: Óleo | NaOH (%) | tempo (horas) | Condições experimentais da incubadora |
|---------|------------------------------|-------------|------------------|---|
| AL | 6:1 | 1 | 2 | agitação: 300 r.p.m. temperatura: 55 °C |
| OBAB | 6:1 | 1 | 2 | |

Ao fim de 2 horas de transesterificação, retiraram-se amostras do meio de reacção, para determinação dos ésteres metílicos por cromatografia gasosa capilar depois da purificação do biodiesel. De acordo com o quadro n° 37 abaixo representado, verificaram-se bons teores em ésteres metílicos na experiência com o azeite lampante, enquanto que com o óleo de bagaço de azeitona bruto se obteve um rendimento baixo e inferior ao exigido pela norma EN 14214. Este facto, porém, foi originado por problemas que ocorreram com o reactor onde decorria esta reacção. Verificou-se uma paragem dos sistemas de controlo do reactor durante a reacção e as condições experimentais para a transesterificação por catálise alcalina do óleo não foram as mesmas, que inicialmente programado. Com toda a certeza, esta ocorrência prejudicou a reacção, não se podendo confirmar totalmente a reprodutibilidade do ensaio anteriormente descrito.

Quadro n° 37 – Concentração de ésteres metílicos dos ácidos gordos obtidos nos ensaios de transesterificação básica em reactor

| Tipo de amostra | % EMAG AL | % EMAG OBAB |
|------------------|-----------|-------------|
| Final purificada | 97,5 | 90,6 |

% EMAG AL: ésteres metílicos dos ácidos gordos do azeite lampante

% EMAG OBAB: ésteres metílicos dos ácidos gordos do óleo de bagaço de azeitona

7. Avaliação da qualidade dos dois biocombustíveis produzidos

De acordo com todas as determinações efectuadas, verificou-se que os dois biocombustíveis obtidos a partir das amostras em estudo se apresentavam dentro dos limites de qualidade estabelecidos pela norma EN 14214, em quase todos os parâmetros avaliados (Quadro n° 38). Para cada caso, iremos discutir os diversos parâmetros separadamente e os desvios à norma que foram detectados, sugerindo o modo como podem ser melhorados. Relativamente aos parâmetros que possam não depender de melhorias no processo de produção, a mistura com outro biodiesel de melhor qualidade pode ser uma solução, uma vez que as propriedades das misturas destes biocombustíveis são aditivas (Landa, 2006)

Quadro nº 38 – Caracterização do biodiesel produzido a partir de azeite lampante e de óleo de bagaço de azeitona bruto

| Parâmetro | Unidade | Limite da norma EN 14214 | Azeite lampante | Óleo de bagaço de azeitona bruto |
|---|-----------------------|--------------------------|-----------------|----------------------------------|
| Ésteres Metílicos | % | > 96,5 | 97,5 | 90,6 |
| Estabilidade Oxidativa | hora | > 6 | 3,68 | 4,05 |
| Índice de Acidez | mgKOH/g | < 0,5 | 0,007 | 0,006 |
| Índice de Iodo | gI ₂ /100g | < 120 | 84,87 | 83,15 |
| Contaminação total | mg/kg | < 24 | 26,5 | 25 |
| Monoglicéridos | % | < 0,8 | 0,64 | 0,74 |
| Diglicéridos | % | < 0,2 | 0,07 | 0,13 |
| Triglicéridos | % | < 0,2 | n.d. | n.d. |
| Éster Metílico do ácido linolénico | % | < 12 | 0,81 | 0,82 |
| Glicerol livre | % | < 0,02 | 0,01 | 0,03 |
| Glicerol total | % | < 0,25 | 0,18 | 0,24 |
| Água | ppm | < 500 | 541,75 | 458 |
| Metanol | % | < 0,2 | 0,2 | 0,17 |
| Fósforo | mg/kg | < 10 | 0,09 | n.a. |
| Massa volúmica a 15 °C (método do areómetro) | kg/m ³ | 860-900 | 877,8 | 881,3 |
| Viscosidade a 40 °C | mm ² /s | 3,5-5,0 | 4,634 | 4,908 |
| Ponto de inflamação | °C | > 120 | 173 | 167 |
| Resíduo carbonoso (nos 10 % de resíduo de destilação) | % (m/m) | < 0,3 | 0,07 | 0,17 |
| Teor de cinzas sulfatadas | % (m/m) | < 0,02 | 0,003 | 0,004 |
| Corrosão da lâmina de cobre (3 h a 50 °C) | — | 1a | 1a | 1a |
| Temperatura limite de filtrabilidade | °C | ---- | -8 | 3 |
| Índice de cetano | ---- | > 51 | n.a. | n.a. |

n.a.: não avaliado
n.d.: não detectado

7.1 Concentração em ésteres metílicos dos ácidos gordos

A percentagem obtida em ésteres metílicos indica que a amostra de biodiesel proveniente de azeite lampante apresenta um bom rendimento em ésteres e dentro dos limites da norma. Pelo contrário, a concentração em ésteres metílicos no biodiesel resultante do óleo de bagaço de azeitona bruto, não atingiu o limite mínimo exigido na norma. Como já foi referido, este facto pode ser devido às condições experimentais em que a reacção decorreu, não tendo a reacção de transesterificação sido completa. Contudo, as concentrações de mono, di e triglicéridos encontradas no biodiesel não parece indicar que a reacção não se completou. Não obstante, a reacção de transesterificação do óleo de bagaço de azeitona bruto efectuada no ensaio laboratorial em menor escala, apresentou uma taxa de produção de ésteres metílicos quase completa (99,0 %), indicando que existe aptidão deste óleo como matéria-prima para a produção de biodiesel.

7.2 Concentração do éster metílico do ácido linolénico

A presença de ácidos gordos insaturados e o aumento das ligações duplas nas cadeias destes ácidos, torna os glicéridos muito sensíveis ao aumento da temperatura, o que poderá provocar a polimerização dos mesmos. Por este facto, é necessário limitar no biodiesel a concentração de ácidos gordos insaturados com maior número de ligações duplas, nomeadamente o ácido linolénico (Encinar *et al.*, 2005).

A concentração do éster metílico do ácido linolénico nas duas amostras verificou-se ser muito baixa encontrando-se dentro dos limites especificados pela norma EN 14214. Tendo em conta a composição dos ácidos gordos do azeite, em que o ácido linolénico apenas contribui com 0,10 % a 1,50 % para o total de ácidos gordos (NP 972, 1989), não seria de prever que este parâmetro no biodiesel pudesse estar fora dos limites.

7.3 Estabilidade oxidativa

No que respeita à estabilidade oxidativa, as duas amostras de biodiesel apresentaram valores muito baixos e inferiores ao valor limite especificado pela norma EN 14214. No que respeita ao biodiesel produzido a partir do azeite lampante, obteve-se um valor muito mais baixo do que o da matéria-prima de que se partiu (14,86 horas versus 3,68 horas). Este facto pode ter várias justificações. A primeira, e mais provável, tem a ver com o intervalo de tempo

que decorreu entre a caracterização da amostra de azeite lampante e o processo produtivo em reactor. Pode efectivamente durante este tempo ter ocorrido alterações da estabilidade da própria matéria-prima por questões de armazenamento que não foram previstas e determinadas na altura em que a produção de biodiesel se iniciou. Em segundo lugar, podem as condições optimizadas para o processo de produção de biodiesel a partir de azeite lampante terem sido responsáveis pela diminuição da estabilidade oxidativa inicial da amostra. De facto, a optimização das condições operativas foi sempre feita em termos da obtenção do máximo de rendimento em ésteres e, por isso, podem não ser as óptimas para manutenção da estabilidade oxidativa. Esta hipótese só poderá ter resposta perante a realização de ensaios com outras amostras, com elevado grau de acidez, que sejam submetidas às mesmas condições de operação do presente trabalho e, simultaneamente, com a determinação do parâmetro estabilidade à oxidação na matéria-prima, no momento em que se inicia o processo produtivo.

Curiosamente, verificou-se uma situação contrária para o óleo de bagaço de azeitona bruto, que inicialmente apresentava uma resistência à oxidação de 1,28 horas e se elevou para 4,05 horas na amostra de biodiesel. Para esta ocorrência é difícil propor explicações. Não se encontraram registos idênticos na literatura, nem os estudos até agora realizados no Departamento de Energias Renováveis do INETI apontam nesse sentido. É também pouco credível que o processo produtivo possa originar o aumento da estabilidade à oxidação de uma matéria-prima, pelo, que provavelmente, aponta para que tenha havido um engano na determinação da estabilidade à oxidação da matéria-prima original, uma vez que o valor de 4,05 horas foi confirmado diversas vezes.

Independentemente das explicações para os valores encontrados nos dois biodieseis, os resultados deste parâmetro para as duas amostras não são favoráveis à conservação e armazenamento do biodiesel. Não obstante, a norma EN 14214 permite usar aditivos para melhorar a estabilidade oxidativa (Landa, 2006), sendo uma possível solução para melhorar a qualidade do biodiesel obtido pelo azeite lampante e pelo óleo de bagaço de azeitona bruto.

7.4 Índice de acidez

O índice de acidez determinado nas duas amostras de biodiesel está dentro dos valores especificados para um biodiesel de qualidade, apesar do elevado índice de acidez das duas matérias-primas de partida. Verificou-se que com o processo escolhido para a produção de biodiesel, para as duas amostras em estudo, o índice de acidez foi sempre diminuindo entre cada passo do processo, conforme demonstra o quadro nº 39.

Quadro nº 39 – Variação do índice de acidez ao longo do processo de produção de biodiesel a partir do azeite lampante e do óleo de bagaço de azeitona bruto

| Amostra | Índice de Acidez (mgKOH/g) | | |
|----------------------------|----------------------------|---------------------------|-----------------------------------|
| | inicial | final esterificação ácida | final transesterificação alcalina |
| Azeite lampante | 7,27 | 0,9 | 0,007 |
| Óleo bagaço azeitona bruto | 22,33 | 1,52 | 0,006 |

Devido ao baixo valor de FFA presentes, não é de esperar a degradação do biodiesel do azeite lampante e do óleo de bagaço de azeitona bruto pela acção da temperatura (Meher *et al.*, 2006).

7.5 Índice de iodo

O índice de iodo das duas amostras encontra-se dentro do limite especificado pela norma EN 14214. Uma vez que o índice de iodo é essencialmente dependente da origem do óleo e menos do processo produtivo, em regra, o biodiesel obtido dos óleos vegetais apresenta valores de índice de iodo semelhantes aos dos óleos a partir dos quais foram produzidos. Esta situação verificou-se para a amostra de óleo de bagaço de azeitona bruto (índice de iodo do OBAB: 84,55 e índice de iodo dos ésteres metílicos do OBAB: 83,15). No caso do azeite lampante, verificou-se uma ligeira subida deste parâmetro (índice de iodo do AL: 77,54 e índice de iodo dos ésteres metílicos do AL: 84,87). Mais uma vez, esta variação pode estar relacionada com alguma alteração que o azeite lampante tenha sofrido durante o período entre a caracterização e a produção de biodiesel. No entanto, Encinar *et al.* (2005) realizaram vários ensaios de produção de biodiesel a partir do mesmo óleo, sujeito a diferentes condições experimentais, e verificaram que o índice de iodo obtido nos ensaios realizados não era igual, apesar de se ter usado a mesma amostra de óleo. Estes autores referiram que a diversidade de resultados verificados em relação a este parâmetro se devia às diferentes condições experimentais em que se realizaram os ensaios, nomeadamente à concentração de álcool utilizado. A diferença entre o valor verificado para o índice de iodo nas amostras de azeite lampante e no biodiesel resultante pode, à semelhança do referido por Encinar *et al.* (2005), ter sido originada pelas condições experimentais de produção. Contudo, estudos efectuados por outros autores (Oliveira e Rosa, 2005; Sebadelhe *et al.*, 2006) não confirmam essas variações pelo menos no que se refere às condições de transesterificação alcalina.

7.6 Contaminação total

A contaminação total do biodiesel proveniente das duas amostras ultrapassou ligeiramente o limite especificado pela norma EN 14214. Já foi referido que este parâmetro, quando elevado, é sempre indesejável por levar a uma rápida colmatção dos filtros dos motores. Porém, os valores encontrados são suficientemente baixos para indicar que uma filtração adicional sob vácuo pode conduzir aos resultados desejados.

7.7 Concentração de Mono, Di e Triglicéridos

Os monoglicéridos e os diglicéridos encontram-se dentro dos limites para um biodiesel de qualidade, enquanto que os triglicéridos, se presentes, estão fora do limite de detecção nas duas amostras.

A transesterificação incompleta dos óleos vegetais, leva à presença no biodiesel de misturas de ésteres metílicos dos ácidos gordos com mono, di e triglicéridos que não reagiram. A presença destes glicéridos no biodiesel causa sérios problemas no funcionamento dos motores, devido à formação de depósitos carbonosos que estas substâncias podem originar (Plank e Lorbeer, 1992). O biodiesel com elevada concentração de produtos intermédios da reacção de transesterificação, como os monoglicéridos e diglicéridos, tem também uma maior tendência a absorver água, que por sua vez causará reacções de hidrólise provocando a degradação do biodiesel (Bondioli *et al.*, 1995).

7.8 Concentrações de glicerol livre e glicerol total

O biodiesel proveniente do azeite lampante apresenta valores de glicerol livre e total dentro dos limites especificados na norma EN 14214, o que significa que o processo de purificação foi apropriado.

No caso do biodiesel obtido a partir do óleo de bagaço de azeitona bruto, verificou-se um valor de glicerol livre ligeiramente superior ao valor limite especificado pela norma EN 14214, denotando que houve uma purificação insuficiente da fase dos ésteres metílicos, que deveria ter sido repetida.

O glicerol livre pode estar presente no biodiesel quando os processos de purificação são inadequados. A presença de glicerol ligado a monoglicéridos, diglicéridos e triglicéridos que não reagiram na reacção de transesterificação, é detectada no biodiesel através da determinação

cromatográfica dos respectivos glicéridos (Van Gerpen *et al.*, 1996). Assim, o glicerol total resulta da soma do glicerol livre e do glicerol ligado. Um valor elevado deste parâmetro é indicador de uma transesterificação incompleta e/ou de uma fase de purificação insuficiente. O biodiesel com elevados teores de glicerol total levará à formação de depósitos e incrustações nos motores (Van Gerpen *et al.*, 2004).

7.9 Conteúdo em água

Uma vez que o biodiesel é purificado por lavagem com água para se removerem os resíduos de sabões e de glicerol e os excessos de metanol e de catalisador, é obrigatório controlar a presença de água e a sua concentração no produto final (Van Gerpen *et al.*, 2004). Apenas no biodiesel proveniente do azeite lampante, foi registado um conteúdo em água ligeiramente superior ao especificado na norma EN 14214, indicando que o processo de secagem da amostra foi insuficiente e que para a sua utilização em motores, a amostra teria de ser sujeita a um subsequente processo de afinação deste parâmetro.

A água é uma das maiores fontes de contaminação de um combustível. A sua presença pode causar corrosão nos componentes de um motor e o crescimento microbiano na interface que cria com o combustível, originando massas de lodo que podem provocar a colmatção dos filtros do combustível (Van Gerpen *et al.*, 1996). A presença de água no combustível é também responsável pela não homogeneidade da mistura com gasóleo, que em casos extremos pode dar origem a uma separação integral de fases, com depósito de água no fundo dos depósitos de combustível (Engine Manufacturers Association, 2003)

7.10 Concentração em metanol

A presença de metanol nas amostras de biodiesel analisadas encontrava-se no limite para o azeite lampante, enquanto que no óleo de bagaço de azeitona bruto este valor era mais baixo. O processo de lavagem com água, em princípio, deverá conduzir a um biodiesel quase isento de álcool, uma vez que este é mais solúvel na água do que no biodiesel (Van Gerpen *et al.*, 1996). Da mesma forma, após a desidratação sob vácuo a que o biodiesel foi submetido no processo de secagem, o álcool juntamente com a água residual devem ser removidos quase integralmente. Tal como já se tinha verificado com o conteúdo em água no biodiesel resultante do azeite lampante, também a presença de metanol ligeiramente acima dos valores permitidos aponta para

uma secagem insuficiente do biodiesel do azeite lampante no evaporador rotativo. Assim, neste caso, as condições de temperatura, pressão e principalmente de tempo de desidratação deverão ser melhoradas.

A presença de metanol tem uma grande influência sobre a qualidade final do biodiesel, já que diminui o seu poder calorífico, o ponto de inflamação e pode originar a formação de depósitos carbonosos (Dorado *et al.*, 2005).

7.11 Concentração de fósforo

A presença de fósforo no biodiesel pode ser proveniente da refinação incompleta dos óleos vegetais e é fortemente dependente das matérias-primas utilizadas e não do processo produtivo (Van Gerpen *et al.*, 1996). A determinação de fósforo apenas foi efectuada no biodiesel de azeite lampante, sendo a sua concentração na amostra muito pequena e não ultrapassando os limites da norma EN 14214. Como o azeite virgem apresenta na sua constituição pequenas concentrações de fosfolípidos (Harwood e Aparício, 2000), e não sendo o azeite lampante sujeito a nenhuma operação de refinação, o conteúdo em fósforo determinado no biodiesel é proveniente da matéria-prima base, ou seja, dos fosfolípidos presentes no azeite lampante.

7.12 Massa Volúmica

A massa volúmica determinada para as duas amostras encontra-se dentro do limite estabelecido na norma EN 14214. Dorado *et al.* (2004) obtiveram valores ligeiramente mais elevados para o biodiesel proveniente de azeite de cozinha usado (882,3 kg/m³ a 887,4 kg/m³).

7.13 Viscosidade a 40 °C

A viscosidade é uma medida da resistência do óleo ao escoamento (Dermirbas, 2006). Altos valores de viscosidade do biodiesel provocam uma baixa atomização do combustível e uma incompleta combustão do mesmo, levando à formação de depósitos de carbono no injector do motor (Encinar *et al.*, 2005). Apesar da viscosidade dos óleos ser muito elevada para que sejam directamente usados como combustível nos sistemas de injeção tradicionais, a viscosidade dos óleos é bastante reduzida depois do processo de transesterificação (Sahoo *et al.*, 2006). Essa é aliás, uma das justificações para que se processem estes óleos de forma a serem

transformados em ésteres metílicos. O biodiesel proveniente do azeite lampante e do óleo de bagaço de azeitona apresenta valores de viscosidade a 40 °C dentro do limite estabelecido pela norma EN 14214. Pelo contrário, Dorado *et al.* (2004) referiram valores de viscosidade a 40 °C entre 5,29 mm²/s e 6,46 mm²/s a partir de biodiesel de azeite de cozinha usado, superiores ao limite especificado na norma EN 14214.

7.14 Ponto de inflamação

O ponto de inflamação é a temperatura em que ocorre a ignição do combustível quando exposto à chama, verificando-se que o biodiesel apresenta valores deste parâmetro maiores que os do gasóleo usado nos motores diesel (Meher *et al.*, 2006).

Verificou-se que o biodiesel das duas amostras analisadas apresentava valores bem superiores aos valores mínimos da norma EN 14214. Este factor é extremamente relevante para a armazenagem e para a segurança do produto, dado que quanto maior o ponto de inflamação menor o risco de inflamação durante a armazenagem e o transporte.

Comparando o valor obtido no biodiesel do azeite lampante com o referido por Dorado *et al.* (2004) no biodiesel de azeite de cozinha usado (169 °C), verifica-se também no presente estudo um valor mais favorável. Ramadhas *et al.* (2005) referiram pontos de inflamação inferiores em biodiesel produzido por óleo de colza, óleo de semente da borracha, óleo de algodão e óleo de soja, sendo estes valores respectivamente, 170 °C, 130 °C, 70 °C e 69 °C. Foram determinados pontos de inflamação mais elevados para o biodiesel de karanja (Singh *et al.*, 2006) e para o biodiesel de óleo de mahua (Ghadge e Raheman, 2005), nos valores de 183 °C e 208 °C, respectivamente. Tashtoush *et al.* (2004) referiu valores inferiores a 25 °C deste parâmetro no biodiesel produzido a partir de resíduos de gorduras animais. Verifica-se assim que este parâmetro é muito variável com a matéria-prima de que resultou o biodiesel, porém como a norma apenas obriga a que seja superior a 120°C, permite que grande parte das matérias-primas disponíveis para a produção de biodiesel sejam adequadas no que respeita a este parâmetro.

7.15 Resíduo Carbonoso

O resíduo carbonoso é uma medida que avalia a quantidade de carbono residual formado depois da combustão. Este parâmetro é particularmente importante nos motores porque estes resíduos podem obstruir os injectores de combustível. A causa mais comum de excesso de

resíduo carbonoso no biodiesel deve-se a uma excessiva quantidade de glicerol total (Van Gerpen *et al.*, 2004). Este parâmetro para as duas amostras analisadas apresenta-se baixo e dentro do limite da norma, não sendo um risco para o mau funcionamento do motor.

7.16 Teor de cinzas sulfatadas

Para o biodiesel, este teste é um importante indicador da quantidade de compostos metálicos presentes no combustível que poderão ser provenientes da matéria-prima, do catalizador usado no processo de transesterificação, que não foi bem removido nos processos de purificação ou da concentração de aditivos que tenham sido posteriormente adicionados ao biocombustível. As amostras analisadas apresentam valores residuais de cinzas sulfatadas, bem abaixo do limite da norma EN 14214.

7.17 Corrosão da lâmina de cobre

Este parâmetro é um indicador da tendência do combustível a causar corrosão (Van Gerpen *et al.*, 2004). Os resultados obtidos neste teste para o biodiesel das duas amostras, indicaram a classificação 1a, especificada na norma EN 14214, classificação também verificada para o biodiesel de azeite de cozinha usado (Dorado *et al.*, 2004).

7.18 Temperatura limite de filtrabilidade

Este parâmetro indica a temperatura a que o combustível causa a obstrução do filtro devido à cristalização e gelificação dos seus componentes (National Biodiesel Board, sem data). É uma indicação do comportamento do combustível ao ambiente frio, pois a baixa temperatura este fica mais espesso e não fluirá adequadamente afectando o funcionamento do motor (Meyer *et al.*, 2006).

As duas amostras apresentam temperaturas limite de filtrabilidade diferentes, verificando-se que o biodiesel do azeite lampante é mais tolerante a climas frios do que o óleo de bagaço de azeitona bruto. A temperatura limite de filtrabilidade do azeite lampante apresentou um valor semelhante ao obtido por Dorado *et al.* (2004) para biodiesel de azeite de cozinha usado, na ordem de -9 °C a -8 °C. Este parâmetro não está definido na norma, porque depende das condições climáticas de cada País e, por isso, deve ser definido por cada Estado

Membro e na maioria dos casos havendo dois valores limite para o tempo de Inverno e o tempo de Verão. No caso português, está definido para Inverno o valor máximo de -10 °C e para o Verão o valor máximo de 0 °C à semelhança do que se passa para os gasóleos (Decreto-lei nº235/2004).

7.19 Índice de cetano

O índice de cetano avalia a facilidade de auto-ignição por compressão, em motor, determinando a demora na ignição do combustível, em condições de compressão e de injeção pré-estabelecidas. Esta demora será menor quanto maior for o índice de cetano, apresentando o gasóleo comum valores próximos de 45 (Santos, 1993).

O índice de cetano não foi determinado para as duas amostras de biodiesel deste trabalho, mas tendo em conta a origem da matéria-prima testada neste trabalho e de acordo com o ensaio experimental efectuado por Dorado *et al.* (2004) com azeite de cozinha usado, prevê-se que o índice de cetano do azeite lampante e do óleo de bagaço de azeitona bruto será um valor semelhante a 58,7. Também em experiências realizadas no INETI com amostras de biodiesel produzidas a partir de óleos de colza, girassol e soja, sempre foram obtidos valores superiores a 55 °C. Atendendo à composição em ácidos gordos, presente nas amostras em estudo, admite-se que o biodiesel de azeite lampante e de óleo de bagaço de azeitona bruto apresente valores deste parâmetro que se encontrem concordantes com a norma de qualidade.

7.20 Aptidão do Azeite lampante e do Óleo de bagaço de azeitona bruto para a produção de biodiesel

Dos resultados experimentais analisados, pode-se concluir que os dois óleos em estudo são matérias-primas viáveis tecnicamente para a produção de biodiesel.

O valor do índice de iodo determinado para o azeite lampante e para o óleo de bagaço de azeitona bruto é bastante favorável e competitivo, apresentando-se mais baixo que o valor limite da norma EN 14214, como também sendo mais baixo que os índices de iodo dos óleos vegetais frequentemente utilizados na produção de biodiesel. A presença maioritária de ácidos gordos monoinsaturados no azeite lampante e no óleo de bagaço de azeitona bruto, confere-lhes maior resistência a fenómenos físicos, como o aumento da temperatura e oxidação, características estas de extrema importância para um biodiesel de qualidade. As duas amostras, apesar de apresentarem um valor elevado de índice de acidez, poderão ser tratadas de forma a reduzirem

este parâmetro a um nível inferior a 2 mg KOH/kg, conforme demonstrado em 3.1 e 3.2 do capítulo 3, permitindo que a transesterificação por catálise alcalina alcance altas taxas de ésteres metílicos. Tanto o azeite lampante como o óleo de bagaço de azeitona bruto reagiram de forma semelhante na reacção de esterificação ácida, observando-se a diminuição dos ácidos gordos livres, conforme esperado.

As determinações com valores mais limitantes que poderão afectar a reacção de produção de biodiesel e a sua qualidade são as matérias em suspensão no azeite lampante e a presença de água no óleo de bagaço de azeitona bruto. Contudo, estes parâmetros poderão ser rectificados para valores mais baixos sendo para isso necessário efectuar uma correcta secagem e filtração das amostras antes de se iniciarem as reacções de produção de biodiesel.



Figura nº 27 – Biodiesel proveniente de azeite lampante e óleo de bagaço de azeitona bruto

A produção de taxas elevadas de ésteres metílicos de ácidos gordos pelo processo de transesterificação alcalina a partir dos dois óleos previamente submetidas a uma reacção de esterificação ácida, demonstrou a adequabilidade destas duas matérias-primas provenientes do sector do azeite para a produção de biodiesel e pelos métodos frequentemente utilizados.

IV – CONCLUSÕES

De acordo com o trabalho experimental efectuado nesta tese, concluiu-se que o azeite lampante e o óleo de bagaço de azeitona bruto são óleos vegetais que podem ser utilizados como matérias-primas para a produção de biodiesel quando submetidos a um processo sequencial de esterificação ácida seguida de transesterificação alcalina.

O azeite lampante e o óleo de bagaço de azeitona bruto analisado, apenas indicaram um valor de matérias em suspensão e de conteúdo em água, respectivamente, superior aos limites especificados para o biodiesel. No entanto, as reacções de produção de ésteres metílicos realizadas posteriormente, ocorreram em elevada extensão, não se verificando relação de interferência negativa destes dois parâmetros nas reacções referidas.

A produção de ésteres metílicos a partir do azeite lampante e do óleo de bagaço de azeitona bruto por um processo único de transesterificação por catálise alcalina utilizando o metanol numa razão molar álcool: óleo de 6:1 e 1 % de NaOH, não permitiu obter rendimentos em ésteres metílicos exigidos pela norma EN 14214 (87 % para o azeite lampante e 81,4 % para o óleo de bagaço de azeitona bruto ao fim de 24 horas), atribuindo-se esta ocorrência principalmente à acção dos FFA presentes em larga extensão nas duas amostras (3,65 % no azeite lampante e 11,22 % no óleo de bagaço de azeitona bruto) que reagem com o NaOH, formando sabões no meio da reacção e impedindo a acção do catalizador NaOH.

As condições experimentais da esterificação ácida foram optimizadas pela metodologia das superfícies de resposta, verificando-se que a interacção entre factores mais significativa corresponde à da razão molar x tempo de reacção para as duas amostras. A correlação entre os valores experimentais e o modelo estatístico utilizado no ensaio esterificação ácida para as duas amostras demonstrou um bom ajuste, validando o modelo utilizado. Deste modelo foram seleccionadas as seguintes sequências para diminuição dos FFA a valores inferiores a 1 %: 20 % de H_2SO_4 , razão molar metanol: ácidos gordos livres de 30:1, tempo de reacção de 53,2 minutos para o azeite lampante; 30 % de H_2SO_4 , razão molar metanol: ácidos gordos livres 35:1, tempo de reacção de 80 minutos para o óleo de bagaço de azeitona bruto.

A produção de ésteres metílicos a partir do azeite lampante e do óleo de bagaço de azeitona bruto pelo processo sequencial de esterificação ácida optimizada neste trabalho seguida de transesterificação alcalina utilizando o metanol numa razão molar álcool:óleo de 6:1, permitiu a obtenção de rendimentos acima dos valores mínimos exigidos pela norma EN 14214, verificando-se nos ensaios em menor escala, a obtenção de 98,25 % e 99,0 % de ésteres metílicos para o azeite lampante e para o óleo de bagaço de azeitona bruto, respectivamente, salientando-se a ocorrência de uma falha no reactor que continha o óleo de bagaço de azeitona bruto e que

possivelmente originou um valor mais baixo em ésteres metílicos que não validou os resultados obtidos nessa escala mais baixa.

Comparando os rendimentos em ésteres metílicos obtidos pelo processo directo de transesterificação por catálise alcalina com os obtidos pelo processo sequencial de esterificação ácida seguida de transesterificação alcalina, conclui-se que o segundo processo é o mais indicado para a produção de biodiesel a partir destes dois óleos vegetais. A determinação do índice de acidez ou da acidez das matérias-primas é também um factor determinante para a escolha do processo mais adequado para a produção do biodiesel, constatação esta já feita por outros autores que submeteram matérias-primas com teor de acidez superior a 1 %, ao processo em dois passos referido para a produção de biodiesel.

O biodiesel obtido a partir do azeite lampante e do óleo de bagaço de azeitona bruto, está dentro de quase todos os limites dos parâmetros especificados pela norma EN 14214, desviando-se ligeiramente acima dos limites máximos em certas determinações (contaminação total, conteúdo em água e glicerol livre) que poderão ser corrigidas através de operações de purificação mais eficazes. A estabilidade oxidativa foi o parâmetro que mais se distanciou dos limites mínimos da norma e a correcção deste valor para outro mais elevado será possível através da mistura das amostras em estudo com um óleo vegetal com valores mais elevados deste parâmetro, ou através da adição de aditivos adequados. Os pontos de inflamação e os baixos índices de iodo de biodiesel das duas amostras, favorecem a mistura destes com outros biodieseis que apresentem estes parâmetros mais baixos. O carácter monoinsaturado das duas amostras também permitiu que o biodiesel resultante apresentasse um valor muito baixo de éster metílico de ácido linolénico.

O sector do azeite pode contribuir com óleos vegetais, como matérias-primas para a produção de biodiesel. O óleo de bagaço de azeitona bruto apresenta um preço mais competitivo em relação ao azeite lampante. Em relação a outros óleos provenientes de sementes oleaginosas, o óleo de bagaço de azeitona bruto tem sido cotado a valores superiores aos destes óleos, contudo, dada a instabilidade sentida constantemente (ao segundo) na sociedades e no mercado global começa a fazer-se sentir a aproximação dos valores dos óleos vegetais tradicionais aos do óleo de bagaço de azeitona bruto, na certeza porém, que este último não integra os riscos da especulação mundial no mercado de preços, ficando apenas dependente do preço da produção anual.

A compra de bagaço de azeitona para fins energéticos poderá ser mais uma alternativa de valorização deste subproduto. Estando já testada a produção de biodiesel de primeira geração no presente trabalho a partir de óleo de bagaço de azeitona bruto, o próximo desafio para o sector

será a investigação e análise das fracções resultantes do processo de produção deste óleo, como o bagaço de azeitona extractado e o caroço de azeitona, como matérias-primas para a produção de biodiesel de segunda geração.

V – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AEA Technology (2006) – International resource cost of biodiesel and bioethanol. Department for Transport.

Acesso:<http://www.dft.gov.uk/pdf/roads/environment/research/cqvcf/internationalresourcecostsof3833>. (Acedido em 11/02/2007)

Anastopoulos, G.; Lois, E.; Serdari, A.; Zankos, F.; Stournas, S.; Kalligeros, S. (2001) – *Lubrication properties of low-sulfur diesel fuels in the presence of specific types of fatty acid derivatives*. Energy & Fuels, 15: 106-112. (Acedido em 09/11/2006)

APPITAD (s/data) – *Curso de protecção integrada do olival*. Apontamentos.

Bailer, J.; Hödl, P.; De Hueber, K.; Mittelback, M.; Plank, C.; Schindlbarer, H. (1994) – *Handbook of analytical methods for fatty acid methyl esters used as diesel fuel substitutes*. Fichte, Vienna.

Barker, T. B. (1985) – *Quality by Experimental Design*. Marcel Dekker, Inc.. ASQC Quality Press. New York and Basel. Milwaukee.

Barnwal, B. K.; Sharma, M. P. (2005) – *Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 9: 363-378.

Bofinger, V. J.; Wheeler, J. L. (1973) – *Developments in field Experiment Design and Analysis*. Proceedings of a symposium held at St. Albert's College, University of New England Armidale, New South Wales, Australia, 3-7 September. Bulletin 50, Commonwealth Bureau of Pastures and Field Crops. Commonwealth Agricultural Bureaux.

Bondioli, P.; Gasparoli, A.; Lanzani, A.; Fedeli, E. ; Veronese, S. ; Sala, M. (1995) – *Storage stability of biodiesel*. JAOCS, Vol. 72, nº6: 699-702.

Bondioli, P.; Folegatti, L. (1996) – *Evaluating the oxidation stability of biodiesel. An experimental contribution*. La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse, Vol.LXXIII, Agosto: 349-353.

Boskov, D. (1998) – *Química y Tecnología del Aceite de Oliva*. AMV Ediciones. Mundi-Prensa. Madrid.

BP (2008) – *BP Statistical Review of World Energy*. June.

Acesso:

http://www.bp.com/lineassets/bp_internet/globalbp/globalbp_uk_english/reports_and_publications/statistical_energy_review_2008/STAGING/local_assets/downloads/pdf/statistical_review_of_worl_energy_full_review_2008.pdf (Acedido em 10/07/2008)

Canakci, M.; Van Gerpen, J. (1999) – *Biodiesel production via acid catalysis*. American Society of Agricultural Engineers. Vol. 42 (5): 1203-1210.

Canakci, M.; Van Gerpen, J. (2001a) – *Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids*. American Society of Agricultural Engineers. Vol. 44 (6): 1429-1436.

Canakci, M.; Van Gerpen, J. (2001b) – *A pilot plan to produce biodiesel from high free fatty acid feedstocks*. ASAE Annual International Meeting. Sacramento Convention Center. Sacramento, Califórnia, USA.

CE (2003a) - Directiva 2003/30/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 8 de Maio relativa à promoção da utilização de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis nos transportes. Jornal Oficial da União Europeia.

Acesso: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:123:0042:0046:PT:PDF>
(Acedido em 25/02/2007)

CE (2003b) - Regulamento nº 1989/2003 da Comissão de 6 de Novembro de 2003, que altera o Regulamento (CEE) nº 2568/91 relativo às características dos azeites e dos óleos de bagaço de azeitona, bem como aos métodos e análise relacionados.

Cheftel, J-C; Cheftel, H. (1980) – *Introducción a la bioquímica y tecnología de los alimentos (vol. I)*. Editorial Acribia. Zaragoza, Espana.

Civantos, L. (1998) – *El Olivo El Aceite La aceituna*. ADICOM, S. L.. Consejo Oleícola Internacional.

Comissão das Comunidades Europeias (2000) – Comunicação da Comissão Europeia. Livro Verde para uma Estratégia Europeia de Segurança do Aprovisionamento Energético. Bruxelas, 29 de Novembro de 2000, COM (2000) 769 final.

Acesso: http://europa.eu.int/comm/energy_transport/doc-principal/pubfinal_pt.pdf (Acedido em 25/02/2007)

Comissão das Comunidades Europeias (2006) – Comunicação da Comissão. Estratégia da União Europeia no domínio dos biocombustíveis. Bruxelas, 8 de Fevereiro de 2006, COM (2006) 34 final.

Acesso: http://ec.europa.eu/agriculture/biomass/biofuel/com2006_34_pt.pdf (Acedido em 25/02/2007)

Comisión Europea (2004) – *Fomento de los biocarburantes en Europa. Un porvenir más limpio para el transporte*. Dirección General de Energía y Transportes. Comunidades Europeas 2004.

Acesso: http://europa.eu.int/comm/dgs/energy_transport/index_es.html (Acedido em 25/02/2007)

Consejo Oleícola International (1996) – *Enciclopedia Mundial del Olivo*. Madrid.

Consejo Oleícola Internacional (2003) – Norma comercial aplicable a los aceites de oliva y los aceites de orujo de oliva. COI/T.15/NC nº3.

Costa, Hélder M. P. L. D. (1986) – *Aspectos Químicos e Biológicos do Azeite*. Série Olivicultura. 2ª edição. Edição MAPA/DGA.

Decreto-Lei nº 62/2006 de 21/03/2006 no Diário da República nº 57 – I Série A.

Acesso: <http://www.dre.pt/pdf1sdip/2006/03/057A00/20502053.PDF> (Acedido em 18/06/2008)

Decreto-Lei nº 66/2006 de 22/03/2006 no Diário da República nº 58 – I Série A.

Acesso: <http://www.dre.pt/pdf1sdip/2006/03/058A00/20792081.PDF> (Acedido em 18/06/2008)

Decreto-Lei nº 235/2004 de 16/12/2004 no Diário da República nº 239 – I Série A

Acesso: <http://www.dre.pt/pdf1sdip/2004/12/293A00/71527157.PDF> (Acedido em 18/06/2008)

Denniston, K. J.; Topping, J. J.; Caret, R. L. (2001) – General, Organic and Biochemistry. McGraw Hill. 3rd edition. New York.

Demirbas, A. (2003) – *Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and noncatalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey*. Energy Convers. Manage., 44: 2093-2109.

Demirbas, A. (2006) – *Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics*. Science Direct. Energy Conversion and Management, 47: 2271-2282.

Demirbas, M. F.; Balat, M. (2006) – *Recent advances on the production and utilization trends of biofuels: a global perspective*. Energy Conversion and Management, 47: 2371-2381

Dias, S. F. (2004) – Apontamentos do Módulo de Estatística leccionado no âmbito da Pós Graduação em Olivicultura, Azeite e Azeitona de Mesa 2003/2004 no Instituto Superior de Agronomia.

Dipartimento di Economia e Ingegneria Agrarie (2006) – *Estudo sobre a aplicação das medidas da PAC no âmbito das culturas energéticas e do mercado da bioenergia. Breve resumo*. Alma Mater Studiorum. Università do Bologna. Novembro.

Direcção Geral de Energia e Geologia (2008) – Estatísticas. Petróleo e Derivados. Vendas mensais de 2000 até 2007.

Acesso: <http://www.dgge.pt> (Acedido no 01/06/2008)

Dorado, M. P.; Ballesteros, E.; Mittelbach, M.; López, F. J. (2004) – *Kinetic parameters affecting the alcali-catalyzed transesterification process of used olive oil*. Energy & Fuels, 18: 1457-1562.

Dorado, M. P.; Haro, A.; Del Rio, M.; Fout, R. (2005) – *Aplicación de la Espectroscopia del Infrarrojo cercano para la determinación de metanol en biodiesel con base en aceite de oliva*. Foro de la tecnología oleícola y la calidad.

Acesso: <http://www.expoliva.com/expoliva2005/symposium/comunicaciones/TEC-40.pdf> (Acedido em 10/10/2007)

Dweck, D. (2006) – *O fantasma negro já não assusta o mundo*. Economia. Revista Prémio, nº 140, ano III, 8 de Setembro.

Encinar, J. M.; González, J. F.; Rodríguez-Reinares, A. (2005) – *Biodiesel from frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the Biodiesel*. Ind. Eng. Chem. Res., 44: 5491-5499.

Engine Manufacturers Association (2003) – *Technical statement on the use of biodiesel fuel in compression ignition engines*. Chicago, Illinois.

Acesso: http://www.ufop.de/downloads/PositionEMA_Biodiesel_paper.pdf (Acedido em 20/10/2007)

Enguádanos, M.; Soria, A.; Boyan, K.; Jensen, P. (2002) – *Techno-Economic análisis of biodiesel production in the EU: a short summary for decision-makers*. Institute for Prospective Technological Studies. European Commission – Joint Research Centre. Report EUR 20279 EN.

Acesso: <http://www.isi.fhg.de/publ/downloads/isi04a09/biofuel.pdf> (Acedido em 23/02/2007)

Euroobserver (2006) – Systèmes Solaires n° 173. Baromètre des Biocarburants – Mai 2006.

Euroobserver (2008) – Systèmes Solaires n° 185. Baromètre des Biocarburants – June 2008.

Acesso: http://www.energies-renouvelables.org/observ-er/stat_baro/observ/baro185.pdf (Acedido em 02/07/2008)

European Biodiesel Board (2007) – EBB Press release, 279/PRO/07.

Acesso: <http://www.ebb-edu.org/EBBpressreleases/EBB%20release%20B99%20international%20biodiesel%20trade.pdf> (Acedido em 02/03/2008)

European Commission (2005) – *Biomass-Green energy for Europe*. Directorate-General for Research Sustainable Energy Systems.

Acesso: http://ec.europa.eu/research/energy/pdf/biomass_en.pdf (Acedido em 25/02/2007)

European Environment Agency (2007) – *Transport and Environment: on the way to a new common transport policy. Term 2006: indicators tracking transport and environment in the European Union*. EE report n°1/2007.

Acesso: http://reports.eea.europa.eu/eea_report_2007_1/en/eea_report_1_2007.pdf (Acedido em 02/03/2008)

European Standard EN 116 (1997) – Diesel and domestic heating fuels. Determination of cold filter plugging point.

European Standard EN ISO 10370 (1993) – Petroleum products. Determination of carbon residue. Micro method.

European Standard EN 12662 (1998) - Liquid petroleum products – Determination of contamination in middle distillates.

European Standard EN 12937 (2000) – Petroleum products. Determination of water. Coulometric Karl Fischer titration method.

European Standard EN 14103 (2003) - Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents.

European Standard EN 14105 (2003) – Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of free and total glycerol and mono, di, tri-glyceride content.

European Standard EN 14110 (2003) – Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of methanol content.

European Standard EN 14111 (2003) - Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of iodine value.

European Standard EN 14112 (2003) - Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test).

European Standard EN 14214 (2004) - Automotive Fuels – Fatty acid methyl esters (FAME) for biodiesel engines – Requirements and test methods.

Eurostat (2007) – *Panorama of Energy. Energy statistics to support EU policies and solutions*. Statistical books. European Commission. 2007 edition.

Acesso: http://publications.europa.eu/docs/2007_06_bulletin_en.pdf (Acedido em 12/03/2008)

Farmo, M. W. (1954) – *Ester reactions of fatty materials*. J. Am. Oil Chem. Soc., 31: 548-559.

Fernandes, J. F.; Ferreira-Dias, S. (2001) – *Production of Biodiesel from crude and refined olive residue oil*. James & James (Science Publishers) Ltd. 1 st World Conference on Biomass for Energy and Industry, Sevilla, Spain, 5-9 June 2000: 586-589.

Fernández, M. H.; Delgado, J. G.; Ojeda, M. V.; Rodríguez, A. G-O.; Bernardino, J. M.; Ruiz, L. F.; Garcia, A. F. (1996) – *Elaboración de Aceite de Oliva de Calidad. Obtención por el sistema de dos fases*. Informaciones técnicas 61/98. Dirección General de Investigación y Formación Agraria. Servicio de Publicaciones y Divulgación. Junta de Andalucía. Consejería de Agricultura y Pesca.

Firestone, D. (1990) – *Oils and fats*. Method 920.160, In Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 951-986.

Firestone, D. (1990) – *Oils and fats*. Method 965.33, In Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 951-986.

Freedman, B.; Pryde, E. H. (1982) – *Fatty esters from vegetable oils for use as a diesel fuel*. Vegetables Oils Fuels: Proc. of the Intl. Conf. on Plant and Vegetable Oilcs and Fuels, 117-122. St. Joseph, Mich.: ASAE.

Freedman, B.; Pryde, E. H.; Mounts, T. L. (1984) – *Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetables oils*. J. Am. Oil Chem. Soc., 61(10): 1638-1643.

Freedman, B.; Butterfield, R. O.; Pryde, E.H. (1986) – *Transesterification kinetics of soybean oil*. JAOCS, 63: 1375-1380.

Gabinete de Planeamento e Política (2007a) – Estatísticas de preços de venda de bagaço de azeitona. Informação disponibilizada pela instituição por email.

Gabinete de Planeamento e Políticas (2007b) – Olivicultura. Diagnóstico Sectorial 2007. Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e Pescas.

Acesso:

http://www.gppaa.min-agricultura.pt/pbl/diagnosticos/Azeite_Diagnostico_Sectorial.pdf (Acedido em 04/05/2007)

Gabinete de Planeamento e Política Agro Alimentar (2006) – *Agricultura Portuguesa. Principais indicadores 2005*. Maio.

Acesso: http://www.gpp.pt/pbl/period/Principais_Indicadores_2005.pdf (Acedido em 04/05/2007)

Ghadge, S. V.; Raheman, H. (2005) – *Biodiesel production from mahua (Madhuca indica) oil having high free fatty acids*. Biomass and Bioenergy, 28: 601-605.

Gomes, H. B.; Cavaco, M. (2003) – *Protecção Integrada da Oliveira. Lista dos Produtos Fitofarmacêuticos. Níveis Económicos de ataque*. DGPC. 2ª edição. Ministério da Agricultura, Desenvolvimento Rural e Pescas. Oeiras.

Gomes, T.; Caponio, F. (1997) – *Evaluation of the state of oxidation of crude olive-pomace oils. Influence of olive-pomace drying and oil extraction with solvent*. J. Agric. Food Chem.. 45: 1381-1384.

GreenPro (2004) – *Bioenergia. Manual sobre tecnologias, projecto e instalação*. Acesso: <http://www.greenpro.de/po/bioenergia.pdf> (Acedido em 24/10/2007)

Gutiérrez, F.; Izquierdo, J. R. (1994) – *Criterios de calidad aplicables a los aceites de oliva: métodos de análisis físicoquímicos y organolépticos*. VII Corso Internazionale Sul Miglioramento della Qualità dell' Olio d' Oliva. Consiglio Oleicolo Internazionale. Associazione tra Produttori Olivicoli della Provincia de Lecce. Lecce, Itália.

Haas, M. J.; McAloon, A. J.; Yee, W. C.; Foglia, T. A. (2006) – *A process model to estimate biodiesel production costs*. Bioresource Technology, 97: 671-678.

Harwood, J.; Aparício, R. (2000) – *Handbook of olive oil. Analysis and Properties*. Aspen Publishers, Inc.. Gaithersburg, Maryland.

Heaton, E.; Clifton-Brown, J.; Voigt, T.; Jones, M. B.; Long, S. P. (s/data) – *Biomass Crops as a source of renewable energy: European experience with Miscanthus and projections for Illinois*. Acesso: <http://www.ace.uiuc.edu/pERE/conference/papers/long.pdf> (Acedido em 08/11/2007)

Heimann, W. (1982) – *Fundamentals of Food Chemistry*. AVI Publishing Company. Connecticut, USA: 73-125.

Houghton, J. T.; Ding, Y.; Griggs, D. J.; Noguer, M.; Van der Linden, P. J.; Dai, X.; Maskell, K.; Johnson, C. A. (2001) – *Contribution of working Group I to the third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press. Acesso: http://www.ipcc.ch/ipccreports/tar/WG1_TAR-FRONT.PDF (Acedido em 26/05/2006)

IFAP (2008) – *Ajuda às culturas energéticas. Regras e informações básicas*. Acesso: http://www.ifap.min-gricultura.pt/portal/page/portal/ifap_publico/GC_vegetais/GC_energet_R (Acedido em 03/06/2008)

INE (2002) – *Estatísticas Agro-Industriais 1999-2001. Capítulo 5. Grupo 154 Produção de oleos e gorduras animais e vegetais*.

INE (2005) – *Estatísticas Agrícolas 2004. Produção das principais culturas por região*. Acesso: <http://www.ine.pt> (Acedido em 09/05/2007)

INE (2007a) – *Estatísticas Agrícolas 2006. Produção das principais culturas em 2005*. Acesso: <http://www.ine.pt> (Acedido em 02/02/2008)

INE (2007b) – Estatísticas de produções e preços de venda de bagaço de azeitona e óleo de bagaço de azeitona bruto. Informação não publicada e disponibilizada pela instituição por email.

Institut Français du Pétrole (1990) -Patente IFP/90

International Standard ISO 661 (2003) - Animal and vegetable fats and oils. Preparation of test sample.

International Standard ISO 2160 (1998) – Petroleum products. Corrosiveness to copper. Copper strip test.

International Standard ISO 3104 (1994) – Petroleum products. Transparent and opaque liquids. Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity.

International Standard ISO 3675 (1998) – Crude Petroleum and liquid petroleum products. Laboratory determination of density. Hydrometer method.

International Standard ISO 3679 (2004) – Determination of flash point, rapid equilibrium closed cup method.

International Standard ISO 5165 (1998) – Petroleum products. Determination of the ignition quality of diesel fuels. Cetane engine method.

International Standard ISO 5508 (1996) – Análise por cromatografia em fase gasosa de ésteres metílicos de ácidos gordos em óleos e gorduras de origem animal e vegetal. Portaria nº203/96 de 5/12/1996.

International Standard ASTM 95 (2005) – Standard test method for water in petroleum products and bituminous materials by distillation.

International Standard ASTM-D874 (1996) – Standard test method for sulfated ash from lubricating oils and additives.

International Standard ASTM 3231 (1999) – Standard test method for phosphorus in gasoline.

IPA Lda. (2004) – *Linhas de definição estratégica do sistema de Gestão dos Óleos alimentares usados*. Fevereiro de 2004.

Issariyakul, T.; Kulkarni, M. G.; Dalai, A. K.; Bakhshi, N. (2006) – Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ethanol system.

Acesso:<http://www.energy-based.nrct.go.th/Article/Ts-3%20production%20of%20biodiesel%20from%20waste%20fryer%20grease%20using%20mixed%20methanol%20ethanol%20system.pdf> (Acedido em 27/11/2006)

Junta de Andalucía (2001) – *Posibles impactos de la crisis del aceite de orujo de oliva sobre el sector oleícola andaluz*. Empresa Pública Desarrollo Agrario y Pesquero. Consejería de Agricultura y Pesca. Julio.

Acesso:

<http://www.juntadeandalucia.es/agriculturaypesca/portal/www/portal/com/bin/portal/DGPAgrar>

ia/Estudios_Prospectiva/Estudios_Informes/sectoriales/olivar/olivar3_doc.pdf (Acedido em 10/10/20006)

Karaosmanoglu, F.; Cigizoglu, K. B.; Tuter, M.; Ertekin, S. (1996) – *Investigation of the refining step of biodiesel production*. Energy Fuels, 10: 890-895.

Kiritsakis, A. S. (1992) – *El aceite de oliva*. AMV Ediciones. Madrid.

Körbitz, W. (1998) – *The Biodiesel market today and its future potential*. In Martini, N. e Schele, J. (1998) – *Plantoils as fuels. Present state and of Science and future developments*. Austrian Biofuels Institute. Graben 14/2, A-1014 Wien.

Landa, I. (2006) – *Mejora de propiedades del biodiesel – Mezclas y aditivación*. CEMITEC. Congreso Internacional del Biodiesel y el Bioetanol. Oviedo, 12 y 13 de Marzo.

Acesso: <http://www.cemitec.com/recursos/docs/cemitecBIOoil2008.pdf> (Acedido em 11/11/2007)

Leonardis, A.; Macciola, V. (1998) – *Evaluation of the shelf-life of virgin olive oils*. La Rivista Italiana delle Sostanze Grasse. Vol. LXXV – Agosto/Setembre: nº8/9.

Leung, D. Y. C.; Koo, B. C. P.; Guo, Y. (2006) – *Degradation of biodiesel under different storage conditions*. Bioresource Technology, 97: 250-256.

López-Villalta, M. C. (1999) – *Control de plagas y enfermedades del olivar*. Colección: Manuales Prácticos. Consejo Oleícola Internacional. España.

Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D. E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D. A.; Goodwin, J. G. (2005) – *Synthesis of biodiesel via acid catalysis*. Ind. Eng. Chem. Res., 44: 5353-5363.

Ma, F.; Hanna, M. A. (1999) – *Biodiesel production : a review*. Bioresource Technology, 70 : 1-15.

Marchetti, J. M.; Miguel, V. U.; Errazu, A. F. (2007) – *Possible methods for biodiesel production*. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 11(6): 1300-1311.

Meher, L. C.; Sagar, D. V.; Naik, S. N. (2006) – *Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 10: 248-268.

Mendez, M-V. R.; Dobarganes, M-C. (1999) – *Olive oil and olive pomace oil refining*. OCL. Vol. 6 – Janvier/Février. nº 1: 56-59.

Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e Pescas (2005) – *Biomassa e Energias Renováveis na Agricultura, Pescas e Florestas. Ponto de situação*. Grupo de trabalho de “Energias Alternativa”. Junho.

Acesso: http://www.energiasrenovaveis.com/docs/RELATORIO_BIOMASSA.pdf (Acedido em 23/05/2006)

Ministério da Economia (2007) – *Energias Renováveis em Portugal*. Julho.

Acesso: http://www.min-economia.pt/document/Energias_Renov_PT.pdf (Acedido em 18/06/2008)

Mittelbach, M.; Gangl, S. (2001) – *Long storage stability of biodiesel made from rapeseed and used frying oil*. JAOCS, Vol. 78, nº6: 573-577.

National Biodiesel Board (s/data) – Cold flow impacts. Performance & Usage. Biodiesel fact sheets.

Acesso: http://www.biodiesel.org/pdf_files/fuelfactsheets/cold%20flow.pdf (Acedido em 15/05/2008)

Namorado Rosa, R. (2005) – *Antes e depois do peakoil*. Dossier Energia. Esgotamento. Economia Pura, nº 72, ano VII, Julho/Agosto.

NIST/SEMATECH (2007) – e-Handbook of Statistical Methods.

Acesso: <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/section3/pri3361.htm> (Acedido em 19/03/2008)

Norma Portuguesa 903 (1972) – Gorduras e Óleos Comestíveis. Determinação do índice de acidez e da acidez.

Norma Portuguesa 972 (1989) – Gorduras e Óleos Comestíveis. Azeite. Definição, classificação, características e acondicionamento.

Norman, A. (1982) – *Barley's Industrial Oil and Fat Products*. John Wiley and Sons. Damel Swern (ed). 4th edition, Vol.2.

Norme Européenne EN ISO 5509 (2000) – Préparation des esters méthyliques de acides gras – corps gras d'origines animale et végétale.

Noureddini, H.; Harkey, D.; Medikonduru, V. (1996) – *A continuous process for the conversion of vegetable oils into biodiesel*. Chemical and Biomolecular Engineering Research and Publications. Papers in Biomaterials. University of Nebraska – Lincoln.

Noureddini, H.; Zhu, D. (1997) – *Kinetics of transesterification of soybean oil*. J. Am. Oil Soc. Chem., 74: 1457-1463.

OCDE (2006) - *Working Party on Agricultural Policies and Markets. Agricultural market impacts of future growth in the production of biofuels*. Directorate for Food, Agriculture and Fisheries Committee for Agriculture. AGR/CA/APM (2005) 24/final

Acesso: <http://www.oecd.org/dataoecd/58/62/36074135.pdf> (Acedido em 10/11/2007)

OCDE-FAO (2007) – Relatório - Agricultural Outlook 2007-2016.

Acesso: <http://www.oecd.org/dataoecd/6/10/38893266.pdf> (Acedido em 10/11/2007)

Oleo Semanal (2007) - Boletín informativo del sector del aceite. Precios de mercado: nacional al contado, girasol/soja y otros. Madrid, 19 al 31 Diciembre de 2007 – Año XLVIII, nº2234.

Oliveira, A. C.; Rosa, M. F. (2004) – *Biodiesel production by enzymatic catalysis*. 2nd World Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, 10-14 May, Rome Italy.

Oliveira, A. C.; Felizardo, S. A.; Oliveira, B. L.; Rosa, M. F. (2004) – *Matérias-primas alternativas para produção de biodiesel*. Libro de actas del XII Congreso Ibérico y VII Congreso Iberoamericano de Energia Solar. Vigo, Galicia, España.

- Oliveira, A. C.; Rosa, M. F. (2005) – Raw materials for biodiesel production in Portugal. 14th European Biomass Conference and Exhibition, Paris, France, 17-21 Oct., 2005 (em CDRom).
- Oliveira, A. C.; Rosa, M. F. (2006) – *Enzymatic transesterification of sunflower oil in a aqueous – oil biphasic system*. JAOCS, 83: 21-25.
- Piggott, J R. (1986) – *Statistical Procedures in Food Research*. Elsevier Applied Science. London.
- Pinheiro-Alves, M. C.; Simões-Lopes, P.; Peres, M. F.; Henriques, L. R. (2002) – *Loteamento de azeites virgens produzidos no Norte Alentejano*.
Acesso: http://www.iniap.min-agricultura.pt/ficheiros_public/céu_pinheiro_alves_0.pdf
(Acedido em 18/5/2008)
- Plank, C.; Lorbeer, E. (1992) – *Quality control of vegetable oil methyl esters used as diesel fuel substitutes: Quantitative determination of mono-, di-, and triglycerides by capillary GC*. Journal of High Resolution Chromatography, Vol. 15, September: 609-612.
- PNAC (2001) – *Plano Nacional para as alterações climáticas*
Acesso: <http://www.dga.min-amb.pt> (Acedido em 23/02/2008)
- PNALE (2004) – *Plano Nacional de Atribuição de Licenças de Emissão de CO₂ (2005-2007)*. Versão para discussão pública. Comércio Europeu de Licenças de Emissão. Ministério da Economia. Ministério das Cidades, Ordenamento do Território e Ambiente.
- PNALE (2006) – *Plano Nacional de Atribuição de Licenças de Emissão de CO₂ (2008-2012)*. Versão para consulta pública. Comércio Europeu de Licenças de Emissão. Instituto do Ambiente.
- PNAPRI (2001) – *Plano Nacional de Prevenção de Resíduos Industriais. Sector dos óleos vegetais, derivados e equiparados*. Setembro.
Acesso: http://www.netresiduos.com/cont/file/VII_16.pdf (Acedido em 26/05/2006)
- Pool.red (2008) – Gráfico de densidad de precios. Fundación del Olivar.
Acesso: http://www.oliva.net/poolred/comun/Grafico_Dens.asp (Acedido em 10/01/2008)
- Portaria nº 1391-A/2006 – Diário da República nº 237, Série I, Suplemento de 12-12-2006.
- Portaria nº 3-A/2007 – Diário da República nº 1, Série I, Suplemento de 02-01-2007.
- Portaria nº 1554-A/2007 – Diário da República nº 236, Série I, Suplemento de 07-12-2007.
- Protocolo de Quioto (1997) – Protocolo de Quioto à Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima. Versão 1 – Originária. Cód. Documento 22177. 11-12-1997.
- Ramadhass, A. S.; Jayaraj, S.; Muraleedharan, C. (2005) – *Biodiesel production from high FFA rubber seed oil*. Fuel, 84: 335-340.
- Resolução do Conselho de Ministros nº 21/2008 – Diário da República nº 25, Série I de 05-02-2008.

Rosa, M. F. (2002) – *Perspectivas de utilização de biocombustíveis em Portugal: identificação dos principais constrangimentos à produção*. XI Congresso Ibérico e VI Ibero-Americano de Energia Solar, 29 de Setembro a 2 de Outubro. Vilamoura, Portugal. PEC-45 (em CDRom).

Rosa, M. F. (2005a) – *Energia dos biocombustíveis. As energias do presente e do futuro*. Conferência sobre as Energias do presente e do futuro. 21 e 22 de Novembro de 2005. Centro de Congressos do Instituto Superior Técnico. DVD elaborado por Soc. Portuguesa de Física, 2006.

Acesso: http://www.cfn.ist.utl.pt/conf_energia/files/21_10_Apresentação.pdf (Acedido em 24/06/2006)

Rosa, M. F. (2005b) – *Biocombustíveis. Para uma alternativa de abastecimento dos transportes rodoviários*. Dossier Investigação e Ensino. Energia, nº 0; 20-25.

Rosa, M. F. (2006a) – *Biodiesel – Um combustível alternativo. Contributo do biodiesel para o cumprimento em Portugal da Directiva Europeia de biocombustíveis*. Workshop de apresentação do projecto OilProDiesel. Oeiras, 19 de Abril de 2006.

Acesso: <http://www.oilprodiesel.com/download.php?id=16&parent=94> (Acedido em 20/02/2007)

Rosa, M. F. (2006b) – *Situação actual dos biocombustíveis e perspectivas futuras*. Gazeta da Física, nº especial dedicado à conferência “As Energias do Presente e do Futuro”, vol 29, 42-47.

Rosa, M. F. (2008) – *Presente e futuro dos biocombustíveis em Portugal e na UE*. Ciclo de Conferências “Energia e Sociedade” – 2ª Fase – Conferência “Energia e Transportes: uma articulação complexa mas fundamental para o futuro sustentável”. Auditório do Metropolitano, Estação do Alto dos Moinhos, 25/03/2008, Lisboa.

Acesso: <http://www.ied-pt.org> (Acedido em 29/05/2008)

Ryan, D.; Robards, K.; Lavee, S. (1998) – *Evaluación de la calidad del aceite de oliva*. Olivae nº 72, Junio.

Ruiz, L. F.; Rodríguez, A. G-O.; Fernández, M. H.; Márquez, A.J.; Pozo, M. P. L.; Bernardino, J. M.; Ayuso, M. T. R.; Ojeda, M. V. (1999) – *Analista de laboratorio de almazara*. Olivicultura e Elaiotecnía. Viceconsejería. Servicio de Publicaciones y Divulgación. Junta de Andalucía. Consejería de Agricultura y Pesca.

Sahoo, P. K.; Das, L. M.; Babu, M. K. G.; Naik, S. N. (2006) – *Biodiesel development from high acid value polanga seed oil and performance evaluation in a CI engine*. Fuel, 86(3): 448-454.

Acesso: http://lib3.dss.go.th/fulltext/e_content/0016-2361/v%2086%20n%203.pdf (Acedido em 28/11/2007)

Santos, P. O. P. (1993) – *Os motores diesel na agricultura tropical. Combustíveis alternativos: álcool e óleos vegetais*. Comun. II CT, Ser. Ciênc. Agrárias, nº13.

Sebadelhe, C. S. (2005) – *Uma visão clara sobre as potencialidades do olival*. Ouro Virgem. Revista do Museu da Oliveira e do Azeite Mirandela, nº 2.

Sebadelhe, C. S.; Oliveira, A. C.; Rosa, M. F. (2006) – *Produção de biodiesel a partir de matéria-prima do sector oleícola*. CIES 2006, XIII Congresso Ibérico e VIII Congresso Ibero-Americano de Energia Solar, 9-10 Novembro, Lisboa.

Silva, A. C.; Alves, F. B. (2005a) – “*Partex Oil and Gás: A vision of the world market and the role of gas as the future of oil*”. ASPO, Lisboa.

Silva, A. C.; Alves, F. B. (2005b) – *O sector petrolífero mundial e a realidade portuguesa*. Dossier Energia. Dependência. Economia Pura, nº 72, ano VII – Julho/Agosto 2005: 52-60.

SIMA (2007) – Mercados de produção. Cotações mais frequentes.

Acesso: http://www.gppaa.min-agricultura.pt/cot/Vegetais/11/Azeite_11.htm (Acedido em 20/05/2007)

Singh, R. K.; Kumar, A. K.; Sethi, S. (2006) – *Preparation of karanja oil methyl ester*. OffshoreWorld, April-May.

Acesso: <http://dspace.nitrkl.ac.in/dspace> (Acedido em 17/11/2007)

Ta, M. E.; Van Gerpen, J. (2002) – *Physical properties and composition detection of biodiesel-diesel fuel blends*. 2002 ASAE Annual International Meeting / GIGR XVth World Congress. ASAE. Hyatt Regency Chicago, Chicago, Illinois, USA. Paper number: 026084.

Tashtoush, G. M.; Al-Widyan, M. I.; Al-Jarrah, M. (2004) – *Experimental study on evaluation and optimization of conversion of waste animal fat into biodiesel*. Energy Conversion and Management, 48(1):184-188.

Thurmond, W. (2007) – *Feedstock trends: jatropha*. Biofuels International, Issue 4 – Volume 1: September. Acesso: <http://www.biofuels-news.com> (Acedido em 10/01/2008)

Tomasevic, A. V.; Marinkovic, S. S. (2003) – *Methanolysis of used frying oils*. Fuel Process Technol, 81: 1-6.

Turner, T. L. (2005) – *Modeling and simulation of reaction kinetics for biodiesel production*. Master of Science in Mechanical Engineering. Graduate Faculty of North Carolina State University.

Tyson, K. S. (2004) – *Biodiesel handling and use guidelines 2004*. U. S. Department of Energy. Energy Efficiency and Renewable Energy.

Acesso: <http://www.nrel.gov/docs/fy06osti/40555.pdf> (Acedido em 10/10/2006)

Van Gerpen, J. (s/data) – *Biodiesel production and fuel quality*. University of Idaho.

Acesso: <http://www.uidaho.edu/bioenergy/biodieselED/publication/01.pdf> (Acedido em 15/05/2008)

Van Gerpen, J.; Hammond, E. G.; Johnson, L. A.; Marley, S. J.; Yu, L.; Lee, I.; Monyem, A. (1996) – *Determining the influence of contaminants on biodiesel properties*. Final report prepared for the Iowa Soybean Promotion Board. Iowa State University, July 31.

Acesso: http://journeytoforever.org/biofuel_library/bdgerpen96.pdf (Acedido em 15/05/2008)

Van Gerpen, J.; Shanks, B.; Prusko, R.; Clements, D.; Knothe, G. (2004) – *Biodiesel Analytical Methods*. National Renewable Energy Laboratory. U.S. Department of Energy.

Office of Energy Efficiency and Renewable Energy. Midwest Research Institute. Battelle. August 2002 – January 2004.

Acesso: <http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/36240.pdf> (Acedido em 15/05/2008)

Vicente, A.M.; Castillo, I.C.; Cenzano, J. Madrid (1997) – *Manual de Aceites y Grasas Comestibles*. AMV Ediciones. Mundi-Prensa, 1ª edición.

Vicente, G.; Martínez, M.; Aracil, J. (2006) – *A comparative study of vegetables oils for biodiesel production in Spain*. Energy and Fuels, 20: 394-398.

XVI Governo Constitucional (2004) – Programa de actuação para reduzir a dependência de Portugal face ao petróleo. 4 de Novembro.

Acesso: http://www.portugal.gov.pt/NR/rdonlyres/F4D7FC27-A5DB-49D9-892F-050CD65DE3CA/o/Prog_Reducacao_Dependencia_Petroleo.pdf (Acedido em 04/11/2006)

Wiesenthal, T.; Mourelatou, A.; Petersen, J-E.; Taylor, P. (2006) – *How much bioenergy can Europe produce without harming the environment?* European Environment Agency. June.

Acesso: http://reports.eea.europa.eu/eea_report_2006_7/en/eea_report_7_2006.pdf (Acedido em 10/01/2007)

Zhang, Y.; Dubé, M.A.; Mclean, D.D.; Kates, M. (2003) – *Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment*. Bioresource Technology, 89:1-16.

Zheng, S.; Kates, M.; Dubé, M. A.; Mclean, D. D. (2006) – *Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil*. Biomass & Bioenergy, 30: 267-272.

VI – ANEXOS

ANEXO I

TRANSESTERIFICAÇÃO POR CATÁLISE ALCALINA

Cálculos para determinação da massa do álcool (metanol)

1- Determinação do peso molecular das amostras

$$\text{Peso molecular} = (1000 \times 56 \times 3) / \text{Índice de saponificação da amostra}$$

2 – Determinação da massa de metanol para a razão molar 6:1

a) nº de moles da amostra pesada (**X**)

$$\mathbf{X} = (1 \text{ mol} \times \text{massa da amostra pesada}) / \text{Peso molecular da amostra}$$

b) cálculo do nº de moles de metanol para a razão molar 6:1

$$\mathbf{Y} = \mathbf{X} \times 6$$

3 – Cálculo da massa de metanol

$$\mathbf{Y} \times \text{Peso molecular} = \textit{massa de metanol}$$

Cálculos para determinação da massa do catalizador (NaOH)

a) nº de moles de KOH necessárias para neutralizar o índice de acidez

$$\mathbf{X} = (1 \text{ mol KOH} \times \text{índice de acidez em g}) / \text{massa KOH}$$

b) massa de NaOH equivalente ao valor X

$$\mathbf{Y} = (\text{massa NaOH} \times \mathbf{X}) / 1 \text{ mol NaOH}$$

c) massa de NaOH para reagir com a amostra pesada

$$\mathbf{Z} = (\mathbf{Y} \times \text{massa da amostra}) / 1 \text{ g amostra}$$

d) massa de catalizador correspondente a 1% do peso da amostra **H**

$$\mathbf{H} = (1\% \times \text{massa da amostra}) / 100$$

e) cálculo da massa final

$$\mathbf{Z} + \mathbf{H} = \textit{massa do catalizador}$$

Dados adicionais:

Peso molecular do metanol = 32,04 g/mol

ANEXO II

ESTERIFICAÇÃO ALCALINA**Cálculos para determinação da massa do álcool (metanol)**

1 – nº moles de KOH para neutralizar os FFA (**X**)

X = acidez da amostra/massa equivalente do ácido oleico

2 - cálculo do nº de moles de metanol para a razão molar B:1 (**Y**)

$$\mathbf{Y} = \mathbf{X} \times \mathbf{B}$$

3 – cálculo da massa de metanol para o nº de moles de **Y**

$$\text{Massa de metanol} = (\mathbf{Y} \times \text{massa do metanol}) / 1 \text{ mol}$$

Cálculos para determinação da massa do catalizador (H_2SO_4)

$$\text{massa de } \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{acidez da amostra} \times \% \text{H}_2\text{SO}_4) / \text{massa da amostra}$$

Dados adicionais:

Peso molecular do metanol = 32,04 g/mol